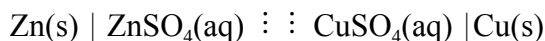


Alapvető elektrokémiai definíciók

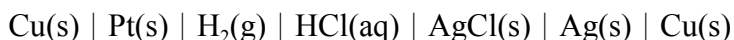
Az elektrokémiai cella

Elektródnak nevezünk egy ionvezető fázissal (másodfajú vezető, pl. egy elektrolitoldat, elektrolitolvadék) érintkező elektronvezetőt (elsőfajú vezető, pl. fém, grafit, félvezetők). **Félcellának** nevezünk egy elektródot és a hozzá tartozó ionvezető fázist együttesen. Mivel egy elektronvezető csak az ionvezetővel együtt lesz elektród, tágabb értelemben elektródnak nevezzük a félcellát is. **Anódnak** nevezzük azt az elektródot, amelyen/amelyben pozitív áram folyik az elektródról az elektrolitba, oxidáció történik, **katódnak** nevezzük azt az elektródot, amelyen/amelyben pozitív áram folyik az elektrolitból az elektródra, redukció történik. A félcellákban történő töltésátviteli folyamatokat **félcella reakcióknak**, a teljes elektrokémiai cellában végbemenő bruttó reakciót **cellareakciónak** nevezzük. Ha a cellareakció szabadentalpiája negatív (önként végbemenő), akkor **galváncelláról** (galvánelem) beszélünk. Ha a cellareakció szabadentalpiája pozitív, akkor **elektrolízis** celláról van szó (munkát kell befektetni, hogy a reakció végbemenjen).

Egy elektrokémiai cellát szokásosan rövidítve, ún. **celladiagram** formájában írunk fel, ahol a bal oldalon az oxidációs félcellát, a jobb oldalon a redukciósat tüntetjük fel. Például a Daniell elem celladiagramja, ahol az anód fém Zn, ZnSO₄ vizes oldatában, a katód pedig fém Cu, CuSO₄ vizes oldatában:



A fázishatárok jelölésére függőleges vonalat használunk. Szaggatott függőleges vonallal jelöljük elegyedő folyadékok csatlakozását és kettős szaggatott függőleges vonallal, ha az ilyen csatlakozásnál a diffúziós potenciált kiküszöbölnék tekintjük (pl. sóhíd alkalmazásával). A cellareakció a fenti cellában: $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$. A teljes felírásban szerepeltetni kell az elektródokhoz csatlakozó azonos fémes hozzávezetést is. Erre példa a sósav vizes oldatából, platina-hidrogén elektródból és ezüst - ezüst-klorid elektródból álló cella, ha a két elektródhoz rézvezeték csatlakozik:



A cellareakció nyilván: $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$

Mérési definíciók

A galváncellákban potenciálkülönbség, ún. **cellafeszültség** (cellapotenciál) mérhető az elektródok között. A galváncella elektromos potenciálkülönbségét egyezményesen úgy adjuk meg, hogy a celladiagram jobb oldalán feltüntetett elektród és a bal oldalán feltüntetett elektród potenciáljának különbségét képezzük:

$$E = E_{\text{jobb}} - E_{\text{bal}} = E_{\text{katód}} - E_{\text{anód}}$$

A cellafeszültséget a galváncella **elektromotoros erejének** (E_{MF}) nevezzük, ha a cella mérő áramkörében nem folyik áram, és az egyes félcellákban a töltésátviteli lépések, valamint a fázisokon belül lejátszódó esetleges kémiai átalakulások egyensúlyban vannak. A külső áramkörben folyó áramra azért kell zérus értéket feltételeznünk, mert ezzel biztosítjuk, hogy a cellareakcióval kapcsolatos töltésátmenet és ezzel együtt a cellareakció sebessége is zérus legyen. Ekkor a rendszer termodinamikai értelemben reverzibilis. Zérus értékű áram esetén is kialakulhat az érintkező oldatok között diffúziós potenciál, ezért az E_{MF} ez utóbbit is tartalmazhatja.

Ha a galvánlánc diagramjában baloldalon szereplő elektród (anód) egyensúlyi állapotban van és **összehasonlító (referencia) elektródként** szolgál, akkor a cellafeszültség értékét a jobboldali elektródnak a baloldali elektródra vonatkozó potenciáljának, vagy röviden **elektródpotenciálnak** nevezzük. Jegyezzük meg, hogy ez a meghatározás a vizsgálandó félcellára teljesen nyitott (nem kell, hogy egyensúlyi legyen), csupán a referencia elektródnak kell jól definiálnak, egyensúlyban levőnek lenni. Ilyen vonatkoztatási elektródként egyezményesen a **standard hidrogén elektródot (SHE)** választották, amelyben a félcellareakció a molekuláris hidrogén szolvatált protonná történő oxidációja egységnyi hidrogénion aktivitás és standard hidrogéngáz nyomás ($p^0 = 1 \text{ atm}$) estén, s

potenciálja definíció szerint bármely kiválasztott és lerögzített standard hőmérsékleten nulla. Ez tehát azt jelenti, hogy az elektródpotenciál egy olyan galvancia cellafeszültsége, amelyben az összehasonlítási elektród az egyensúlyban levő standard hidrogén elektród.

Termodinamikai definíciók

Tekintsünk egy adott fázishatáron (elektródon, azaz félcellában) lezajló



általános egyensúlyi reakciót. Az átalakulás kiindulási állapotához az oldatban levő Ox, valamint az elektródban levő, és a reakcióhoz reaktánsként használt elektronok tartoznak, a reakció végállapotához az oldatban levő, vagy fémre kivált Red ionok, molekulák ill. atomok.

A töltésátvitelre formálisan felírható a reakcióegyensúly szokásos feltétele:

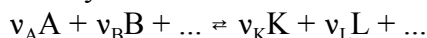
$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2)$$

illetve, mivel nemcsak semleges, hanem elektromosan töltött részecskék is részt vesznek a folyamatban, ezért a kémiai potenciál helyett az elektrokémiai potenciál kell hogy szerepeljen, azaz:

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = 0 \quad (3)$$

Ez a kifejezés azonban így kiértékelhetetlen, mivel a kifejezésben minden résztvevő anyag szerepel, természetesen az elektron is, s vajon mennyi az elektronok elektrokémiai potenciálja? Hasonlóan ismeretlenek az egyes fázisokra a belső potenciálok értékei (így az elektrokémiai potenciálok értékei is). Valójában, amikor egy töltésátviteli folyamatot vizsgálunk, nem is tudunk egy fázishatárt önmagában tanulmányozni, mert a mérés közben feltétlenül létrehozunk egy másikat. Ez azt jelenti, hogy azon a másik fázishatáron is lejátszódhat töltésátmenet, s csak a kettőről együttesen nyerhetünk információt. Ilyen megfontolásokból az egyedi fázishatárok helyett továbbra is galvánláncokban kell gondolkodnunk, s a tárgyalásainkat is erre vonatkoztatni. Ezzel kapcsolatban tisztán termodinamikai alapon egy adott cellareakcióhoz elektromos potenciálkülönbséget, az ún. **cellareakció potenciálját** (E_{cell}) rendelhetünk. Ezt ama megfontolás alapján adhatjuk meg, hogy a cellareakciót kísérő szabadentalpia változás, mint izoterm, izobár, reverzibilis esetben a maximális hasznos munka, egyenlő kell hogy legyen azzal az elektromos munkával, amelyet a cellareakció reverzibilis végbemenetele során végezhet $dp = 0$ és $dT = 0$ mellett.

A reakció szabadentalpia (ΔG_r) valamely általános



reakcióra, amelynek felírása akkor van összhangban a celladiagrammal, ha mindkettőt balról jobbra olvasva, a cellában a pozitív elektromosság balról jobbra történő haladása jelölhető meg:

$$\Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (4)$$

ahol ν_i és μ_i az i -edik komponens sztöchiometriai száma és kémiai potenciálja.

ΔG_r azt a munkát jelenti, amely (végtelen nagy anyagmennyiségű reakcióelegy változatlan összetétele mellett) ν_i anyagmennyiségű reaktánsok ν_i anyagmennyiségű termékekké való átalakulása szolgáltat. Eközben, ha a bruttó reakcióban a töltésszámváltozás z , a reakció során zF töltésmennyiség átvitele történik valamely állandó potenciálkülönbségnél, azaz az elektromos munka $-zFE_{\text{cell}}$. Nyilván a két munka megegyezik, azaz:

$$\Delta G_r = -zFE_{\text{cell}} = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (5)$$

vagy másképpen:

$$E_{cell} = \frac{-\sum_i \nu_i \mu_i^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = E_{cell}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (6)$$

ahol E_{cell}^0 a **cellareakció standard potenciálja**, amely a cellareakció egyensúlyi állandóját tartalmazza:

$$E_{cell}^0 = \frac{-\sum_i \nu_i \mu_i^0}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_a \quad (7)$$

A termodinamikailag értelmezett E_{cell} és a mérési utasítással definiált E_{MF} értékben a diffúziós potenciállal (E_{diff}) különbözhet egymástól:

$$E_{MF} = E_{cell} + E_{diff} \quad (8)$$

Ez a kifejezés ad lehetőséget a cellareakció potenciáljának meghatározására, s ezzel a cellareakció egyensúlyi állandójának, ill. a reakció szabadentalpiájának meghatározására. Ezt az utat különösen előnyösen használhatjuk olyan reakciók esetén, amelyeknél a szokásos kémiai eljárásokkal nem lehetséges, vagy nagyon nehéz az egyensúlyra vonatkozó adatok meghatározása (pl. durranógáz reakció, komplex egyensúlyok, stb).

Az (5) egyenlet ezen túlmenően lehetővé teszi a reakcióhő (ΔH) és az entrópiaváltozás (ΔS) meghatározását is a

$$-zFE_{cell} = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

összefüggés alkalmazása révén, mivel

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E_{cell}}{\partial T} \right)_p \quad (10)$$

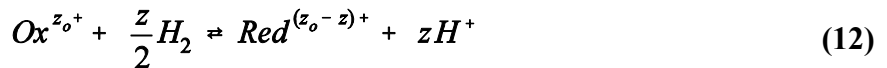
és

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -zFE_{cell} + zFT \left(\frac{\partial E_{cell}}{\partial T} \right)_p \quad (11)$$

Azaz E_{cell} értékének és hőmérsékletfüggésének mérése elegendő a reakcióhő és a reakcióentrópia meghatározásához.

Egyensúlyi elektródpotenciálok

Amennyiben az elektródpotenciál meghatározásánál a vizsgálandó félcellánk egyensúlyban van, nyilván a fenti kifejezések alkalmazhatók, csak most a cellareakció egyik fele rögzített, mindig a standard hidrogén elektródon lejátszódó oxidációs reakció. Ekkor a cellareakció általánosan:



A cellareakció potenciálja, azaz az egyensúlyi elektródpotenciál:

$$E_{cell} = \frac{-(\mu_{Red}^0 + z\mu_{H^+}^0 - \mu_{Ox}^0 - \frac{z}{2}\mu_{H_2}^0)}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H^+}^z a_{Red}}{(p_{H_2}/p^0)^{z/2} a_{Ox}} \quad (13)$$

Vegyük észre azonban, hogy a standard hidrogén elektródban a H^+ és a H_2 is standard állapotban van, $a_{H^+} = 1$, $p_{H_2} = p^0 = 1 \text{ atm}$, valamint a H_2 (egy elem) standard kémiai potenciálja,

$\mu_{H_2}^0 = 0$. Ezenkívül definíció szerint a proton standard kémiai potenciálját is nullának választjuk,

$\mu_{H^+}^0 = 0$ (ami megfelel annak, hogy az SHE elektródpotenciálja nulla), így:

$$E_{cell} = E = \frac{-(\mu_{Red}^0 - \mu_{Ox}^0)}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} = E_{Ox/Red}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \quad (14)$$

ahol $E_{Ox/Red}^0$ az Ox/Red rendszer standard elektródpotenciálja, azaz az Ox/Red reakciót magában foglaló félcella egyensúlyi elektródpotenciálja, ha minden komponense standard állapotban, egységnyi aktivitással ($a_i = 1$), ill. standard nyomással ($p_i = p^0$) van jelen az adott standard hőmérsékleten. Vagyis az SHE-t magában foglaló cella cellareakció potenciálja, az egyensúlyi elektródpotenciál formálisan csak a vizsgálandó félcella, ill. reakció paramétereitől függ. Így a (12) egyenlet egyszerűbb formába írható, nem tüntetjük fel a hidrogénnel kapcsolatos komponenseket:



és formálisan erre a "reakcióra" írjuk fel a cellareakció potenciálját, mint egyensúlyi elektródpotenciált. Vegyük észre, hogy (15) egyenlet ugyanaz a félcella reakció, mint az (1) egyenlet volt, de most ennek leírásakor a belső potenciál, ill. egy fázishatár Galvani potenciálja helyébe a mérhető elektródpotenciál lépett, az elektronnal kapcsolatos probléma pedig a SHE alkalmazásával eltűnt.

Diffúziós potenciál

A gyakorlatban igen gyakran áll elő az a helyzet, hogy olyan oldatok érintkeznek egymással, amelyek elegyedhetnek, az elektrolit eltérő koncentrációjú, valamint az anionok és kationok mozgékonyasága nem egyenlő. Ennek következtében az ionok diffúziója során a nagyobb mozgékonyaságú ionok frontja elhagyja a kisebb mozgékonyaságú ionok frontját, és az elkülönülés az ionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatás által meghatározott mértékig fokozódik. Így egy olyan kettősréteg alakul ki, amelyen 10 mV-os nagyságrendig terjedő potenciálkülönbség jön létre. Ez a potenciálkülönbség a **diffúziós potenciál**, amely nem egyensúlyi jellegű, mint a folyadékhatár potenciálok általában, hanem transzport jelenségekkel összefüggő állapot következménye. Általában nehezen reprodukálható és megjelenése nemkívánatos, zavaró. Meghatározása legkönnyebben koncentrációs elemeknél lehetséges.

Koncentrációs elemek

Méréstechnikai szempontból jelentős szerepet töltenek be azok a galvánelemek, amelyeknél az elektródok azonos minőségűek, csupán az elektrolit koncentrációja különbözik. Ezeket a galvánelemeket **koncentrációs elemeknek** nevezzük.

A koncentrációs elem működése során bruttó kémiai reakció nincs, csak az oldatok koncentrációkülönbsége egyenlítődik ki. Ez természetesen spontán végbemenő folyamat (szabadon érintkező oldatoknál a diffúzió), azonban a koncentrációs elemben ezt a negatív szabadentalpiaváltozást elektromos munkaként felhasználhatjuk. Az elem elektromotoros erejének kiszámításához nemcsak az elektródok felületén, hanem az elektrolitok érintkezésénél lejátszódó jelenségeket is figyelembe kell venni.

Legyen az elemünk elektrolitjainak aktivitása a_1 és a_2 ($a_1 < a_2$), valamint tételezzük fel, hogy ha az elektródokon 1 mol z töltésű ion megy oldatba vagy válik ki, akkor ez nem változtatja az aktivitást (tehát az oldatok térfogata megfelelően nagy), és jelöljük t_a -val az anionok, $t_k = (1 - t_a)$ -val a kationok átviteli számát.

Ilyen feltételek mellett, ha egy fém oldódásával 1 mol kationt viszünk oldatba az a_1 aktivitású oldalon, akkor ezzel egyidejűleg 1 mol kation válik ki az a_2 aktivitású oldatból. Mivel az aktivitások eközben nem változnak, az elektromotoros erő sem változik és a végzett munka megadható mint $-zFE_{MF}$.

Az oldatok érintkezésénél ugyanakkor anyagátvitel is végbemehet az ionok elmozdulása révén. Az áram vezetése miatt bekövetkező ionelmozdulás azt eredményezi, hogy 1 mol

anyagmennyiség, azaz zF töltés átvitelénél $(1-t_a)$ mol kation megy a hígabb oldatból a töményebbe és t_a mol anion a töményebb oldatból a hígabbba. Az elektródoknál és a folyadékok határánál bekövetkező változások eredményeként a kationok mennyisége $1-(1-t_a) = t_a$ móllal, és az anionok mennyisége szintén t_a móllal növekszik a hígabb oldatban, a töményebb oldatban pedig ugyanennyivel csökkent. A végzett munka a két ionra együttesen (tehát miközben t_a anyagmennyiségű anion és ugyancsak t_a anyagmennyiségű kation átmegy a magasabb μ_2 kémiai potenciálú térfélből a μ_1 kémiai potenciálú térrészbe:

$$A = 2t_a(\mu_1 - \mu_2) = -2t_a RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (16)$$

Mivel ez egyenlő az elektromos úton végzett munkával, ezért

$$-zFE_{MF} = -2t_a RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (17)$$

és az elektromotoros erő

$$E_{MF} = 2t_a \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (18)$$

A cellareakció potenciálját az egyensúlyi elektródpotenciálok különbségeként is megadhatjuk:

$$E_{cell} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_2 - \left(E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_1 \right) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (19)$$

A kétféle módon, a (18) és a (19) egyenlet alapján számolt érték eltér egymástól. Ennek oka, hogy az első esetben tekintetbe vettük a potenciálmeghatározó folyamatban résztvevő anyag transzportját is, azaz a koncentrációkiegyenlítés diffúzióval is történhet, míg az utóbbi esetben ez nem lehetséges. Azokat a koncentrációs elemeket, amelyeknél az elektrolit átdiffundálhat az oldatok érintkezésénél, **átviteles elemeknek** nevezzük, szemben az **átvitel nélküli elemekkel**, amelyeknél a diffúziót kizárjuk.

A (19) összefüggéssel számolt E_{cell} értéke átvitel nélküli elemeknél tehát megegyezik E_{MF} -vel, azonban az átviteles elemeknél ki kell egészítenünk a diffúzió miatt fellépő **diffúziós potenciállal**.

$$E_{MF} = E_{cell} + E_{diff} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} + E_{diff} \quad (20)$$

A diffúziós potenciálra a (18) és (20) egyenletekből a következő kifejezés vezethető le:

$$E_{diff} = (2t_a - 1) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{2t_a - 1}{2t_a} E_{MF} \quad (21)$$

Átviteles elemnél tehát t_a ismeretében és E_{MF} mérésével E_{diff} meghatározható. A (21) egyenletből az is látható, hogy a diffúziós potenciál értéke nagyon kicsi, gyakorlatilag kiküszöböltnék tekinthető, ha a rendszerünkben az anion átviteli száma, $t_a \approx 0,5$. Vizes oldatokban KCl ill. KNO₃ kielégíti ezt a feltételt, ezért használhatók sóhídban elektrolitként.