

HETEROGÉN ELEKTROKÉMIAI RENDSZEREK EGYENSÚLYAI I. GALVÁNCÉLLÁK

Bevezetés a heterogén (egyensúlyi ÉS nem-egyensúlyi) elektrokémiai rendszerekbe: az elektródok

A vizsgált rendszerek: töltött részecskéket tartalmazó többfázisú termodinamikai rendszerek.

Különböző fázisok közötti egyensúlyokat látunk majd:

- szilárd-folyadék
- folyadék-folyadék
- folyadék-gáz

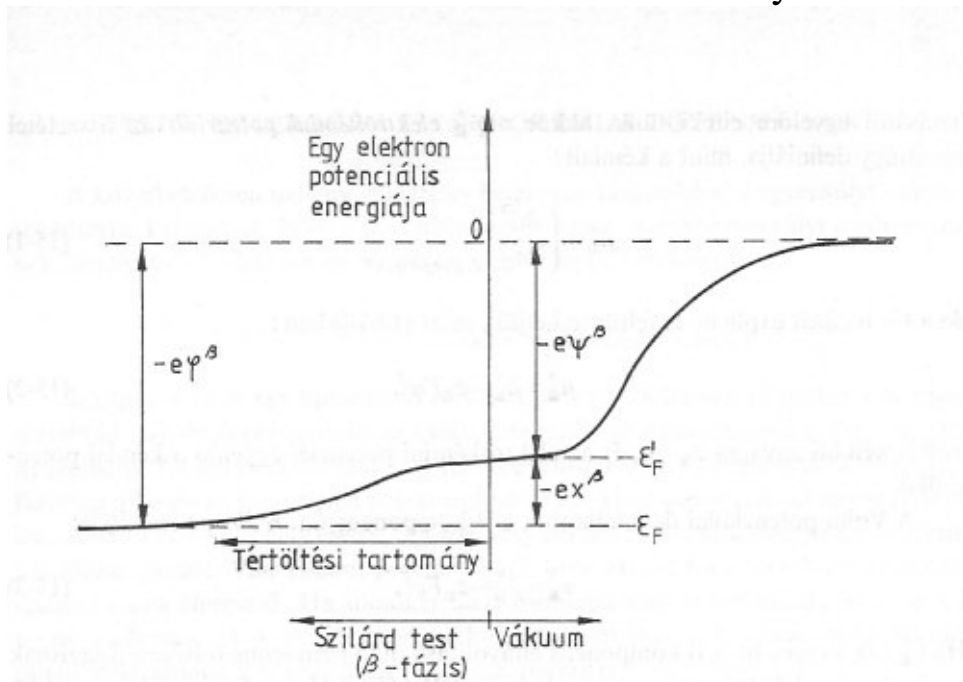
A heterogén elektrokémiai rendszerek tipikus alegysége az elektród, melyben legalább két fázis érintkezik, és ezek közül az egyik elektronvezető (elsőrendű vezető), a másik pedig ionvezető (másodrendű vezető).

Egyszerű példa: fém, amely egy elektrolitoldattal érintkezik.

Milyen megfontolások tehetők egyensúlyi elektródokra?

- T és p állandó mindkét fázisra vonatkozólag, a fázisok felülete geometriailag meghatározott.
- A merev fázisok érintkezésénél határfelületi feszültség keletkezik, mely befolyásolja mind az oldószer orientációját, mind az oldott elektrolit (esetleg nem-elektrolit felületi koncentrációját).
- A kölcsönhatások erősségétől függően a mobilis töltéshordozó részecskék eloszlása a két fázisban kissé megváltozik. A fémfelület közelében megváltozik az elektronok potenciális energiája, s ennek következtében a határfelület közelében elektron-hiány, esetleg elektron felesleg alakul ki.

ÁBRA: Liszi-Ruff-Schiller-Varsányi 15.1.



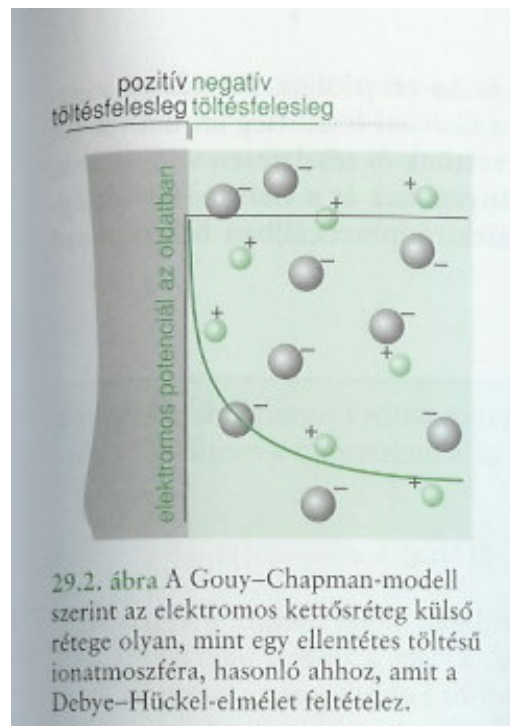
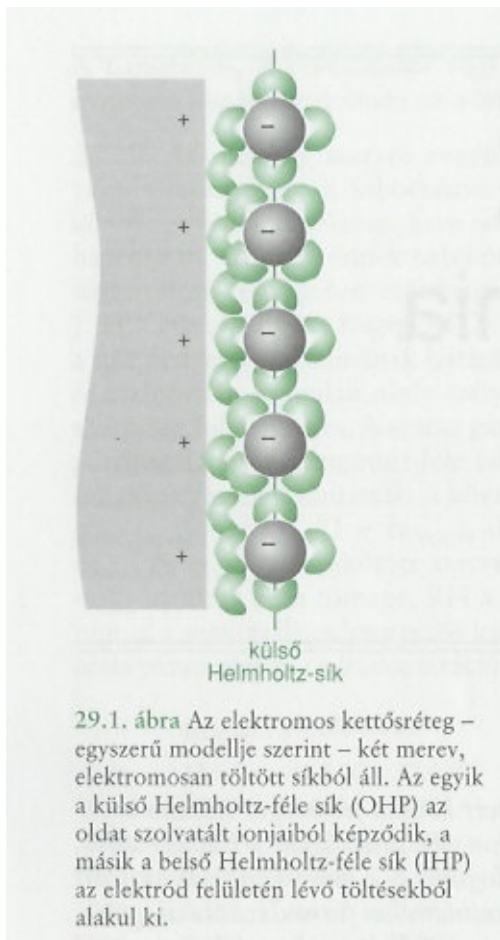
15-1. ábra. Az elektronra ható elektromos potenciálok egy szilárd test felületének közelében

Az ábráról leolvasható a Galvani-potenciál (φ), a Volta-potenciál (ψ) és a határfelületi potenciál (χ).

- Hasonló potenciális energia diagramot rajzolhatnánk a fémmel érintkező oldatban található elektrolit ionjaira is. Ennek következtében a határfelület közelében az egyik ionból relatív hiány, a másik ionból relatív felesleg alakul ki.
- A két folyamat együttese járul hozzá az elektromos kettősréteg kialakulásához.
- A fázishatáron töltésátlépés is lehetséges: A fém felület közelébe jutott ion elektron adhat le, vagy vehet fel. Töltések áramolhatnak tehát az oldat felől a fém felé és fordítva. A folyamat addig játszódhat le, amíg az érintkező fázisokban kialakuló potenciálok olyanná nem válnak, ami megakadályozza a további töltésszétválást. Ekkor a két, ellenkező irányú töltésátlépési sebesség azonossá válik!
- **FIGYELEM:** mindkét irányú töltésátlépési reakció végbemegy egy elektródon!
- Ez a rendkívül bonyolult felületi folyamat (molekulák orientációja, esetleges polarizációja; részecskék, ionok felületi adszorpciója; töltésátlépés) egyensúlyra vezet!

- A létrejövő elektromos kettősréteg szerkezete két modell alapján.

ÁBRA: Atkins 29.1. és 29.2.



- A két fázis belseje jellemezhető egy-egy elektromos potenciál értékkel, az úgynevezett Galvani-potenciállal. A két fázis között fellépő potenciálkülönbség a Galvani-potenciálkülönbség.
- Alternatív értelmezés: a két fázis belsejében uralkodó elektromos potenciálokat a határfelületek közelében a határfelületek jelenléte eltorzítja olyan módon, hogy az elektromos kettősréteg kialakulásához vezet.
- Egyetlen elektród Galvani-potenciálkülönbsége nem mérhető! A feszültségmérő eszköz két fémes bemenetének az elektródhoz történő kapcsolásával egy újabb fém-elektrolitoldat heterogén rendszer – egy új elektród – jön létre. A feszültségmérő eszköz egy olyan potenciálkülönbséget mér, melyben ez a második Galvani-potenciálkülönbség is benne van! A két elektródból létrejött rendszert galváncellának nevezzük.

Galvánelemek: Galvani-potenciálok, elektromotoros erő

Szükséges hozzá legalább két elektród olyan kontaktusa, mely lehetővé teszi az áram elektrolitikus vezetését az elektródok között – több elektródos rendszereket is látunk majd! Az elektródokat is osztályozzuk majd!

Legegyszerűbb esetben a két elektród például két darab (fém + elektrolitoldat) rendszer.

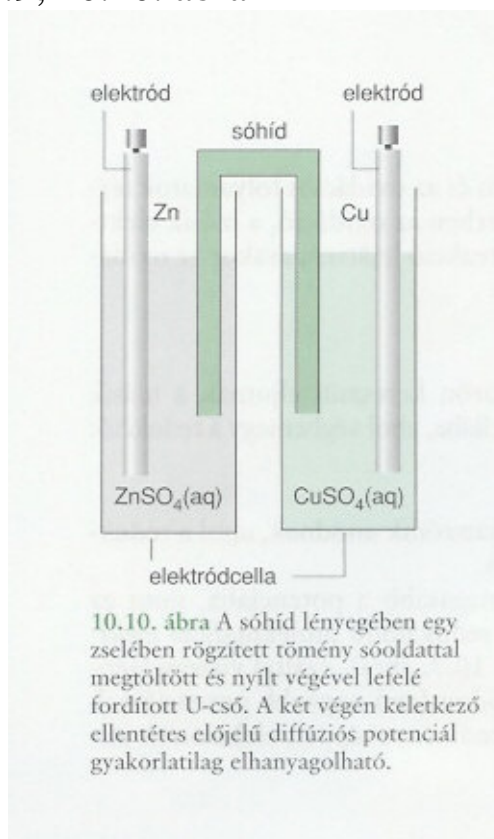
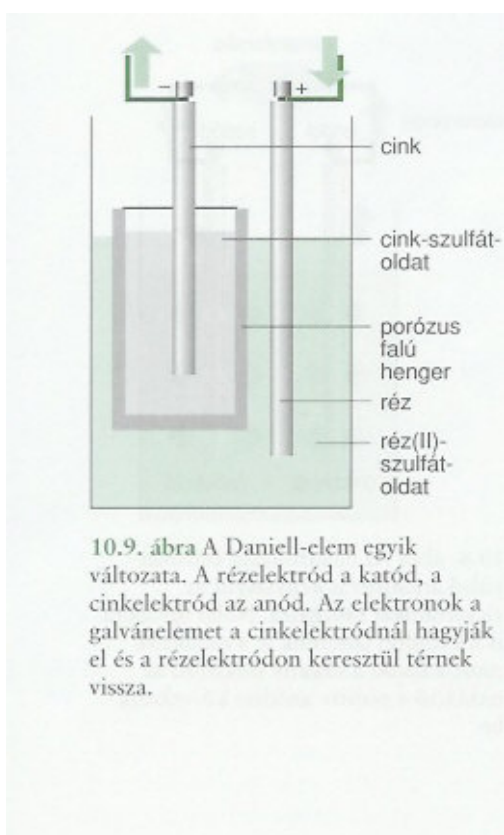
A két elektrolitoldat lehet azonos is? Ekkor a két fém ugyanabba az oldatba merülne. Ez problematikus! Miért?

1. Térben szét kell választani a kémiai reakciókat.
2. El kell kerülni az elektrolitoldatok keveredését úgy, hogy az elektrolitikus vezetést ne gátoljuk.

Megoldási lehetőségek: elzárt csiszolatos csap folyadékfilmmel, üvegszűrő, agar-agaros áramkulcs, porózus üveghenger

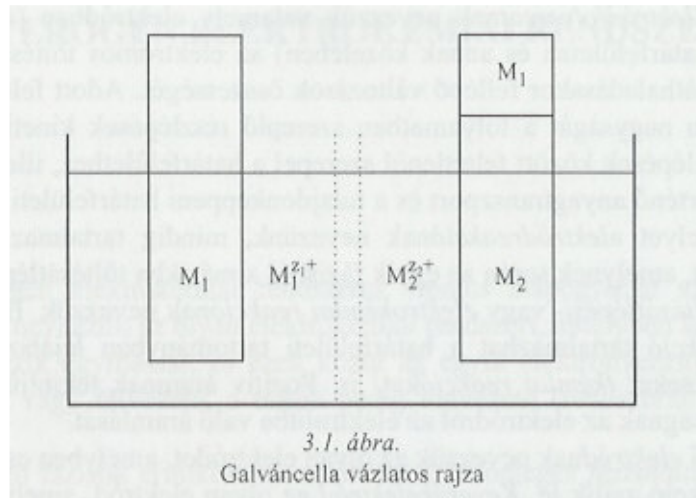
Jól ismert példa a Daniell-féle galvánelem. Lásd az ábrákon.

ÁBRA: Atkins 10.9, 10.10. ábrák



Egy galványcella vázlatos rajza a következő ábrán látható.

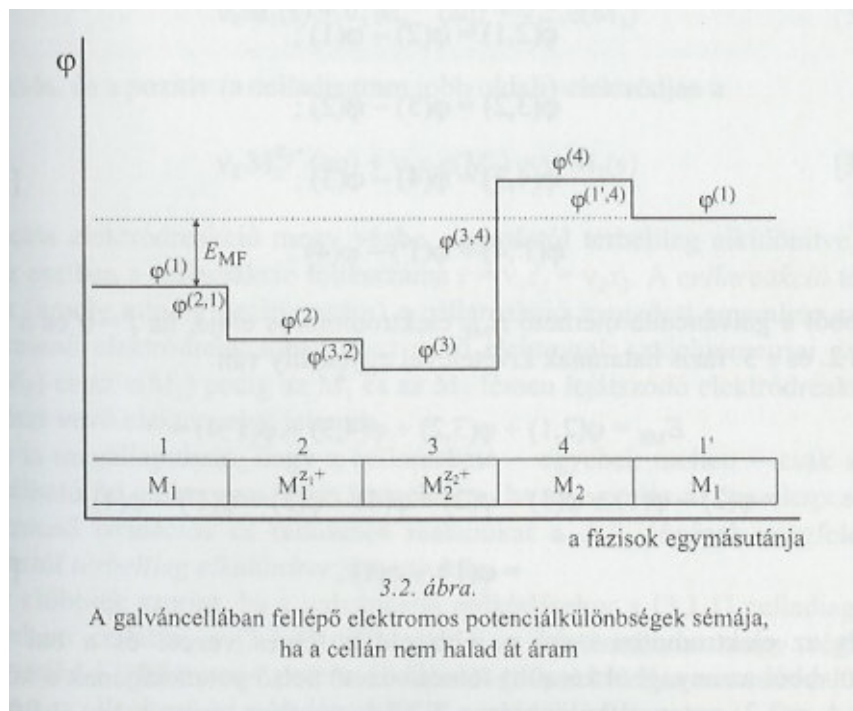
ÁBRA: Kiss L. 3.1. ábra



Vizsgáljuk meg egy galványcellában létrejövő elektromos potenciálviszonyokat abban az esetben ha nincs összeköttetés a két fémes kivezetés között.

Fontos megjegyzés: egyensúlyban a fázisok egy ekvipotenciális egységet alkotnak.

ÁBRA: Kiss L. 3.2. ábra



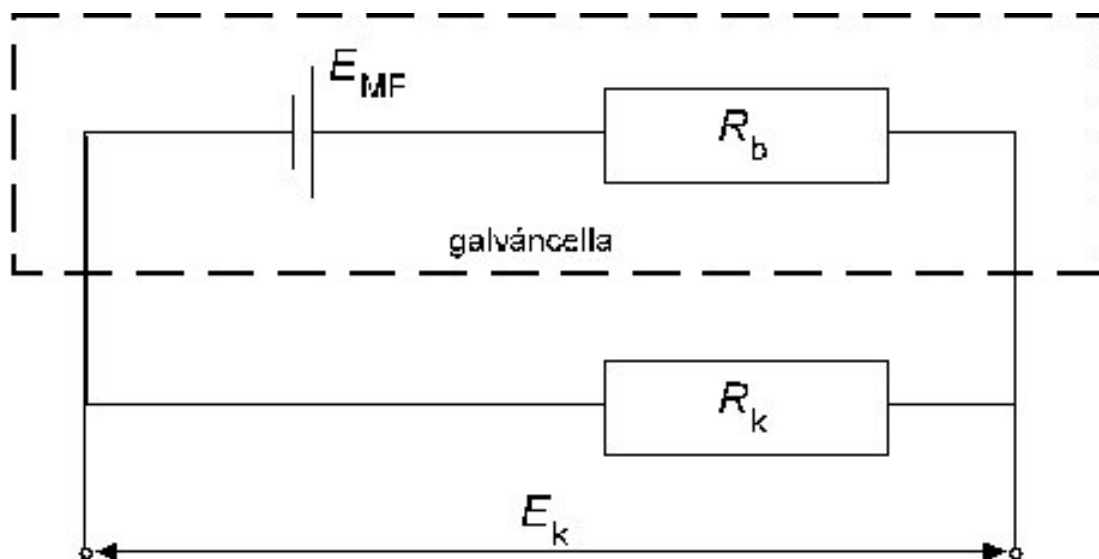
A galványcella azonos fémes kivezetései közötti potenciálkülönbséget a galványcella elektromotoros erejének nevezzük.

$$\begin{aligned}
 E_{MF} &= \Delta\varphi(2,1) + \Delta\varphi(3,2) + \Delta\varphi(4,3) + \Delta\varphi(1',4) \\
 &= (\varphi(2) - \varphi(1)) + (\varphi(3) - \varphi(2)) + (\varphi(4) - \varphi(3)) + (\varphi'(1) - \varphi(4)) \\
 &= \varphi'(1) - \varphi(1)
 \end{aligned}$$

A kifejezésben találunk elektrolit-fém Galvani potenciálkülönbséget, fém-fém Galvani potenciálkülönbséget (kontaktpotenciált) és folyadék-folyadék potenciálkülönbséget. Ez utóbbi potenciálkülönbség egy nem-egyensúlyi folyamat, a diffúzió következménye. Ez a diffúziós potenciál. Ld. később.

A galváncelláról mérésekkel szerzünk információt! Ehhez az szükséges, hogy az elektródok kivezetéseit egy mérőeszközön (ellenálláson, fogyasztón) keresztül egy elsőrendű vezető segítségével összekapcsoljuk.

A létrejövő áramkör vázlatja:



Mivel a galváncella azonos fémes kivezetései között potenciálkülönbség áll fenn, az összekötő vezetéken megindul a töltések árama.



A határfelületeken töltésátlépéssel járó kémiai reakciók zajlanak le.



Az elektrolit ionjai is vándorolni kezdenek, részt vesznek az elektromos áram vezetésében.



A fázisok potenciáljai már nem tekinthetők egy ekvipotenciális egységnek! Az ekkor mért feszültség a kapocsfeszültség, ami már nem feltétlenül egyenlő az elektromotoros erővel!

A galváncellákban végbemenő folyamatok

A fémes kivezetések valamely ellenálláson, elsődrendű vezetővel történő összekapcsolása után elindul a töltéshordozók árama. (Áram iránya a pozitív töltéshordozók iránya.):

- Az elektronok a negatív potenciálú elektródtól a pozitív felé vándorolnak az összekötő elektronvezetőn. Az elektronok távozásakor a negatívabb potenciálú elektród fémes részén pozitív ionok maradnak vissza, melyek az elektrolitoldatba lépnek.
- Az elektronok a pozitívabb elektród fémjén negatív töltésfelesleget hoznak létre. A töltésfelesleget a fém felületéről az oldat ionjainak elektronfelvétele szünteti meg.
- Az oldatban eközben megindul az ionok vándorlása, a negatívabb elektród közelében pozitív ionok halmozódnak fel, a pozitívabb elektród fémje közelében negatív ionok. A két elektród között töltésáram indul meg: az ellentétes töltésű ionok kompenzálják az elektródokon képződött töltést. (Az elektrolitok oldataiban is fellép egy potenciálgradiens a diffúziós potenciál mellett!)

Az elektródokon végbemenő töltésátlépési folyamatok jellemzése:

- a negatívabb potenciálú elektródon összességében oxidáció történik
- a pozitívabb potenciálú elektródon összességében redukció megy végbe.

FIGYELEM (még egyszer): mindkét irányú töltésátlépési reakció végbemegy egy elektródon! Ha a rendszeren áram halad át, akkor a két töltésátlépési reakció közül az egyik típusú dominál az egyik elektródon, a másik típusú a másik elektródon.

Egyensúly esetén a két ellentétes redoxifolyamat sebessége az elektródokon azonos!

- Ez a kijelentés akkor igaz, a két elektrolitoldatán keresztül érintkező, eltérő elektromos potenciálú elektródra, ha a két elektród között nincs fémes összeköttetés. Ekkor azonban nem tudom megmérni az elektromotoros erőt!
- Ha van fémes összeköttetés két olyan elektród között, melyek elektromos potenciálja összeköttetés nélkül eltérő, az elektródokon áram folyik keresztül, a rendszer nem-egyensúlyi, kapocsfeszültséget mérek!

Az elektromotoros erőt csak mérési utasítással lehet definiálni! Az elektromotoros erő a galványcella azonos fémes kimenetei között mérhető feszültség határesetében abban az esetben, amikor a galványcellán folyó áram erőssége nullához tart, s minden határfelületen (a folyadék-folyadék határfelülettől eltekintve) fennáll a fázis- és reakció-egyensúly.

Az elektromotoros erő és a kapocsfeszültség kapcsolata (részletekért ld. RM. jegyzet): a kapocsfeszültség az elektromotoros erőhöz tart abban az esetben, ha a galványcellát tartalmazó egyszerű áramkörben a külső ellenállás értéke mellett elhanyagolható a galványcella belső ellenállása!

Feszültségmérő eszköz: nagy ellenállású mérőeszköz

Mi a feltétele annak, hogy a határfelületeken egyensúlyról beszélhessünk, tudván azt is, hogy a cellában áramnak kell folynia ahhoz, hogy mérhessünk?

Gyakorlati megoldás: Az áramkörben folyó áram nagyságának több nagyságrenddel kisebbnek kell lennie az elektródokon végbemenő egyensúlyi töltésátvételi reakciók nagyságánál!

Heterogén elektrokémiai rendszerek alapfogalmai

Galváncella

Olyan rendszerek, amelyekben kémiai folyamat, vagy koncentrációkülönbség kiegyenlítődése elektromos áramot termelhet, vagy áramforrásból áramot átbocsátva rajtuk, bennük kémiai folyamat játszatható le. Legalább két elektród szükséges egy galváncella létrejöttéhez.

Cellareakció

A galváncellákban spontán végbemenő kémiai reakció a cellareakció.

Galvánelem

Külső áramforrás hiányában, ha a galváncellában végbemenő spontán folyamat elektromos áramot termel(het), akkor a galváncellát galvánelemnek nevezzük.

Elektrolízis

Ha a galváncellán külső áramforrásból áramot átbocsátva kémiai folyamat játszatható le, a galváncellát elektrolizálócellának nevezzük. Az elektrolizálócellában végbemenő folyamat az elektrolízis.

Elektródfolyamatok

Valamely elektródban az elektromos töltések áthaladásakor fellépő változások összessége, beleértve a transzportfolyamatokat és a határfelületi reakciót is.

Elektródreakció

Az elektród határfelületén lejátszódó határfelületi reakció az elektródreakció, mely magában foglal egy töltésátlépési elemi reakciót, valamint a határfelületi réteg közelében lejátszódó összes többi kémiai reakciót is.

Egyszerű elektród, keverékelektród

Az egyszerű elektród olyan elektród, melyben csak egyetlen elektródreakció zajlik le. A keverékelektród olyan elektród, melyben egynél több elektródreakció zajlik le.

Az elektromos áram iránya

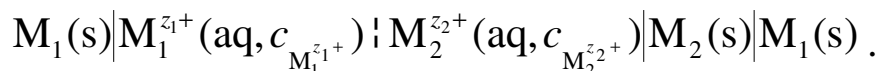
Az elektromos áram irányát megállapodás szerint a pozitív töltéshordozók vándorlási iránya szabja meg.

Anód, katód

Az anód a galváncella azon elektródja, melyen az átfolyó eredő áram pozitív, azaz a pozitív elektromosság a fémből az oldatba áramlik. Az anódon oxidáció történik. A katód a galváncella azon elektródja, melyen az átfolyó eredő áram negatív, azaz a pozitív elektromosság az oldatból a fémbe áramlik. A katódon redukció megy végbe.

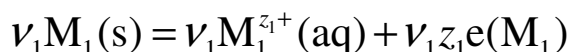
A galvánecellák ábrázolása

Galvánecellák ábrázolása celladiagrammal történik. A diagramban bal oldalon tüntetjük fel a negatívabb elektromos potenciálú elektródot. Példa a fenti sematikus galvánecellára:

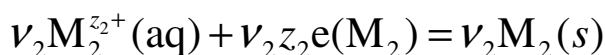


Ha a két azonos minőségű fémet összekötjük, a galvánecellában a következő (egymástól térbelileg elkülönített) spontán kémiai reakciók mennek végbe.

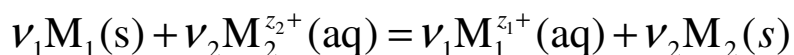
A negatív elektródon:



A pozitív elektródon:



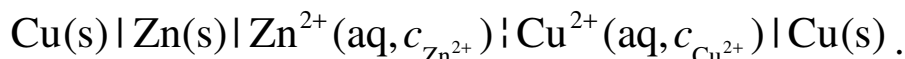
A bruttó reakció (cellareakció) egyenlete:



Az egyenletekben a cellareakció töltésszáma: $z = \nu_i |z_i|$.

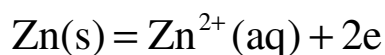
A két elektród közötti potenciálkülönbség ebben a felírásban pozitív lesz!

A Daniell-féle galvánecellára:

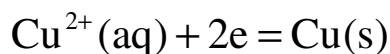


Ha a két azonos minőségű fémet (réz) összekötjük, a galvánecellában a következő (egymástól térbelileg elkülönített) spontán kémiai reakciók mennek végbe.

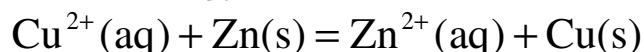
A negatív elektródon:



A pozitív elektródon:



A bruttó reakció (cellareakció) egyenlete:



A galvánecella diagramjának és a cellareakció egyenletének felírása tehát a spontán reakció irányában történik, azaz $\Delta_r G < 0$.

Megjegyzés: a celladiagram helyes felírása gyakran csak mérés után lehetséges!

A galvánecellák egyensúlyának termodinamikai leírása

Található-e valamilyen kapcsolat egy egyensúlyi galvánecella elektromotoros ereje és valamely termodinamikai mennyiség között?

Tekintsünk egy olyan galvánecellát, amit a korábbi sematikus példánkban már láttunk (5. oldal).

Tételezzük fel, hogy megmérjük a galvánecella elektromotoros erejét a korábbi feltételezéseinkkel: a galvánecellán folyó áram erőssége nullához tart, s minden határfelületen (a folyadék-folyadék határfelülettől eltekintve) fennáll a fázis- és reakció-egyensúly.

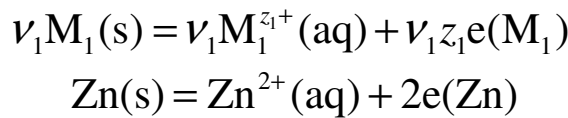
Írjuk fel az egyensúly feltételét (állandó T és p mellett) azon fázishatárookra, ahol egyensúly áll fenn.

$$dG = \sum_{\alpha} \sum_B v_B (\mu_B^{\alpha} + z_B F \varphi^{\alpha}) d\xi = 0$$

Másképpen:

$$\Delta_r G = \sum_{\alpha} \sum_B v_B (\mu_B^{\alpha} + z_B F \varphi^{\alpha}) = 0$$

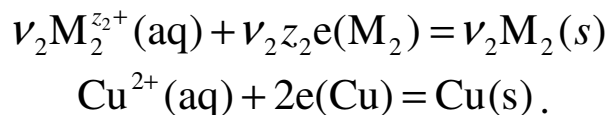
A bal oldali fém-elektrolit fázishatárra:



Tehát:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_1 &= -v_1 \mu(M_1(s)) + v_1 \mu(M_1^{z_1^+}(aq)) + v_1 z_1 F \varphi^{M_1^{z_1^+}(aq)} + v_1 z_1 \mu(e(M_1)) - v_1 z_1 F \varphi^{M_1(s)} = 0 \\ \Delta_r G_1 &= -\mu(Zn(s)) + \mu(Zn^{2+}(aq)) + 2F \varphi^{Zn^{2+}(aq)} + 2\mu(e(Zn(s))) - 2F \varphi^{Zn(s)} = 0. \end{aligned}$$

A jobb oldali fém-elektrolit fázishatárra:



Tehát:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_2 &= v_2 \mu(M_2(s)) - v_2 \mu(M_2^{z_2^+}(aq)) - v_2 z_2 F \varphi^{M_2^{z_2^+}(aq)} - v_2 z_2 \mu(e(M_2)) + v_2 z_2 F \varphi^{M_2(s)} = 0 \\ \Delta_r G_2 &= \mu(Cu(s)) - \mu(Cu^{2+}(aq)) - 2F \varphi^{Cu^{2+}(aq)} - 2\mu(e(Cu(s))) + 2F \varphi^{Cu(s)} = 0. \end{aligned}$$

A fém-fém fázishatárra:

$$\begin{aligned} \nu_2 z_2 e(\text{M}_2) &= \nu_1 z_1 e(\text{M}'_1) \\ 2e(\text{Zn}) &= 2e(\text{Cu}'). \end{aligned}$$

Tehát:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_3 &= \nu_1 z_1 \mu(e(\text{M}_1)) - \nu_1 z_1 F \varphi^{\text{M}_1(\text{s})} - \nu_2 z_2 \mu(e(\text{M}_2)) + \nu_2 z_2 F \varphi^{\text{M}_2(\text{s})} = 0 \\ \Delta_r G_3 &= 2\mu(e(\text{Cu}')) - 2F \varphi^{\text{Cu}'(\text{s})} - 2\mu(e(\text{Zn})) + 2F \varphi^{\text{Zn}(\text{s})} = 0. \end{aligned}$$

Ne feledjük! A folyadék-folyadék fázishatáron nincs egyensúly.

Fejezzük ki egyensúlyban az egyes fázishatárookra vonatkozó elektromos potenciálkülönbséget!

A bal oldali fém-elektrolit fázishatárra:

$$\begin{aligned} \varphi^{\text{M}_1^{z_1+}(\text{aq})} - \varphi^{\text{M}_1(\text{s})} &= -\frac{1}{z_1 F} \left[-\nu_1 \mu(\text{M}_1(\text{s})) + \nu_1 \mu(\text{M}_1^{z_1+}(\text{aq})) + z_1 \mu(e(\text{M}_1)) \right] \\ \varphi^{\text{Zn}^{2+}(\text{aq})} - \varphi^{\text{Zn}(\text{s})} &= -\frac{1}{2F} \left[-\mu(\text{Zn}(\text{s})) + \mu(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})) + 2\mu(e(\text{Zn}(\text{s}))) \right]. \end{aligned}$$

A jobb oldali fém-elektrolit fázishatárra:

$$\begin{aligned} \varphi^{\text{M}_2(\text{s})} - \varphi^{\text{M}_2^{z_2+}(\text{aq})} &= -\frac{1}{z_2 F} \left[\nu_2 \mu(\text{M}_2(\text{s})) - \nu_2 \mu(\text{M}_2^{z_2+}(\text{aq})) - z_2 \mu(e(\text{M}_2)) \right] \\ \varphi^{\text{Cu}(\text{s})} - \varphi^{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})} &= -\frac{1}{2F} \left[\mu(\text{Cu}(\text{s})) - \mu(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})) - 2\mu(e(\text{Cu}(\text{s}))) \right]. \end{aligned}$$

A fém-fém fázishatárra:

$$\begin{aligned} \varphi^{\text{M}'_1(\text{s})} - \varphi^{\text{M}_2(\text{s})} &= \frac{1}{z_1 F} \left[z_1 \mu(e(\text{M}_2)) - z_1 \mu(e(\text{M}'_1)) \right] \\ \varphi^{\text{Zn}(\text{s})} - \varphi^{\text{Cu}'(\text{s})} &= \frac{1}{2F} \left[2\mu(e(\text{Cu}')) - 2\mu(e(\text{Zn})) \right]. \end{aligned}$$

A potenciálkülönbségek segítségével fejezzük ki az elektromotoros erőt!

$$\left(\varphi^{M_1^{z_1+}(aq)} - \varphi^{M_1(s)}\right) + \left(\varphi^{M_2(s)} - \varphi^{M_2^{z_2+}(aq)}\right) + \left(\varphi^{M_1(s)} - \varphi^{M_2(s)}\right) = \left[\varphi^{M_1(s)} - \varphi^{M_1(s)}\right] - \left[\varphi^{M_2^{z_2+}(aq)} - \varphi^{M_1^{z_1+}(aq)}\right]$$

$$= E_{MF} - \Delta\varphi_{diff}$$

$$\left(\varphi^{Zn^{2+}(aq)} - \varphi^{Zn(s)}\right) + \left(\varphi^{Cu(s)} - \varphi^{Cu^{2+}(aq)}\right) + \left(\varphi^{Zn(s)} - \varphi^{Cu(s)}\right) = \left[\varphi^{Cu(s)} - \varphi^{Cu(s)}\right] - \left[\varphi^{Cu^{2+}(aq)} - \varphi^{Zn^{2+}(aq)}\right]$$

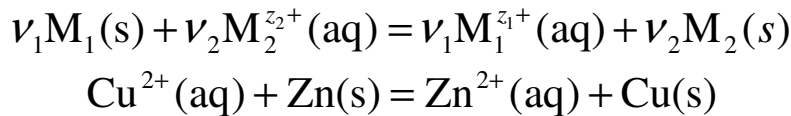
$$= E_{MF} - \Delta\varphi_{diff}$$

Végrehajtva a műveleteket:

$$E_{MF} - \Delta\varphi_{diff} = -\frac{1}{zF} \left[\nu_1 \mu(M_1^{z_1+}(aq)) + \nu_2 \mu(M_2(s)) - \nu_1 \mu(M_1(s)) - \nu_2 \mu(M_2^{z_2+}(aq)) \right]$$

$$E_{MF} - \Delta\varphi_{diff} = -\frac{1}{2F} \left[\mu(Zn^{2+}(aq)) + \mu(Cu(s)) - \mu(Zn(s)) - \mu(Cu^{2+}(aq)) \right].$$

Az egyenletek jobb oldalán álló zárójeles kifejezés a bruttó cellareakció szabadentalpia-változása. A reakciók egyenlete még egyszer:



Így az elektromotoros erő és a galváncellában végbemenő cellareakció termodinamikai jellemzője között sikeresen magalkottuk a következő kapcsolatot:

$$E_{MF} = -\frac{1}{zF} \Delta_r G + \Delta\varphi_{diff}.$$

Nevezzük az egyenlet bal oldalának első tagját a cellareakció potenciáljának.

$$E_{cell} = -\frac{1}{zF} \Delta_r G$$

Ha az elektromotoros erő mérése során megfelelő módszerrel kiküszöböljük a diffúziós potenciált, akkor a mérés a cellareakció potenciálját szolgáltatja!

Diszkusszió:

1. A galvánecellában térbelileg szétválasztott redoxireakció mérhető elektromos tulajdonsága a bruttó reakció termodinamikai sajátságairól ad felvilágosítást!
2. A térbeli szétválasztás szükséges az elektromos áram termeléséhez!
3. A térbelileg szétválasztott redoxireakcióban termelt elektromos áramot munka végzésére használhatjuk! A

$$-zFE_{cell} = \Delta_r G$$

összefüggés szerint a bruttó kémiai reakció szabadentalpia-változása egyenlő a galvánecella által végezhető maximális egyéb munkával akkor, ha $\Delta\zeta=1$ mól reverzibilis reakció játszódik le úgy, hogy a galvánecella elektrolitjainak összetétele nem változik!

4. A reakció szabadentalpia-változásának előjele megadja a spontán végbemenő reakció irányát. Hasonlóan használható a cellareakció potenciálja előjele (ellenkező előjellel).

A cellareakció potenciálja

Induljunk ki a cellareakció potenciál általános kifejezéséből!

$$E_{cell} = -\frac{1}{zF} \Delta_r G = -\frac{1}{zF} \sum_i \nu_i \mu_i .$$

A kémiai potenciálok helyére természetesen beírhatjuk a kémiai potenciál összetétel-függését leíró formulát:

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln a_B .$$

Ekkor a következő általános összefüggéshez jutunk:

$$E_{cell} = -\frac{1}{zF} \sum_i \nu_i \mu_i^\circ - \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \ln a_i .$$

Az első tag a cellareakció standardpotenciálja:

$$E_{cell}^\circ = -\frac{1}{zF} \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = -\frac{1}{zF} \Delta_r G^\circ .$$

Az összefüggések felhasználásával:

$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \ln a_i$$

Hasonlóan:

$$-\frac{1}{zF} \Delta_r G = -\frac{1}{zF} \Delta_r G^\circ - \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \ln a_i$$

Az előző rész példa egyenleteire alkalmazva:

$$E_{cell} = -\frac{1}{zF} \left[\nu_1 \mu^\circ(\text{M}_1^{z_1^+}(\text{aq})) + \nu_2 \mu^\circ(\text{M}_2(\text{s})) - \nu_1 \mu^\circ(\text{M}_1(\text{s})) - \nu_2 \mu^\circ(\text{M}_2^{z_2^+}(\text{aq})) \right] \\ - \frac{RT}{zF} \left[\nu_1 \ln a(\text{M}_1^{z_1^+}(\text{aq})) + \nu_2 \ln a(\text{M}_2(\text{s})) - \nu_1 \ln a(\text{M}_1(\text{s})) - \nu_2 \ln a(\text{M}_2^{z_2^+}(\text{aq})) \right]$$

$$E_{cell} = -\frac{1}{2F} [\mu^\circ(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})) + \mu^\circ(\text{Cu}(\text{s})) - \mu^\circ(\text{Zn}(\text{s})) - \mu^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))] \\ - \frac{RT}{2F} [\ln a(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})) + \ln a(\text{Cu}(\text{s})) - \ln a(\text{Zn}(\text{s})) - \ln a(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))]$$

Használva a cellareakció standardpotenciáljának definícióját, valamint azt a tényt, hogy a fémek aktivitása egységnyi tiszta szilárd fázisukban:

$$E_{cell} = -\frac{1}{zF} \Delta_r G^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^{v_1}(\text{M}_1^{z_1+}(\text{aq}))}{a^{v_2}(\text{M}_2^{z_2+}(\text{aq}))} = E_{cell}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^{v_1}(\text{M}_1^{z_1+}(\text{aq}))}{a^{v_2}(\text{M}_2^{z_2+}(\text{aq}))}$$

$$E_{cell} = -\frac{1}{zF} \Delta_r G^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+}(\text{aq}))}{a(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))} = E_{cell}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+}(\text{aq}))}{a(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))}$$

Diszkusszió:

1. Látható tehát, hogy a cellareakció potenciálja függ az elektrolitoldatok koncentrációjától (aktivitásától).
2. Ha a cellareakció potenciálja pozitív, a cellareakció spontán végbemegy. Azonban az aktivitások változtatásával a cellareakció potenciáljának iránya elvileg megfordítható, s a reakció megfordul.
3. Ha a cellareakció megfordul, a celladiagramot fordított irányban kell felírni!
4. Ha a cellareakció potenciálja nulla, akkor a galványcella fémes kivezetései között nincsen potenciálkülönbség, a bruttó cellareakció egyensúlyba jutott!

$$-\frac{1}{zF} \Delta_r G^\circ = \frac{RT}{zF} \sum_i v_i \ln a_{i,egy} \\ E_{cell}^\circ = \frac{RT}{zF} \sum_i v_i \ln a_{i,egy} = \frac{RT}{zF} \ln K_{cell}$$

Ez utóbbi egyenletek jelentőségét az adja, hogy lehetőséget adnak a cellareakció termodinamikai adatainak meghatározására!

A cellareakció termodinamikai mennyiségeinek meghatározása elektromos úton.

Induljunk ki az előbb definiált egyenletekből:

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \ln a_i$$

$$E_{cell}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \ln a_{i,egy} = \frac{RT}{zF} \ln K_{cell}$$

A két egyenlet egyesítéséből kapjuk:

$$E_{cell} = \frac{RT}{zF} \ln K_{cell} - \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \ln a_i$$

A cellareakció potenciáljának, valamint az aktivitások (koncentrációk) mérésével meghatározható a cellareakció standardpotenciálja és a cellareakció egyensúlyi állandója is!

A cellareakció potenciáljának hőmérsékletfüggéséből további fontos mennyiségek határozhatók meg.

Kiindulási pontunk a következő alapösszefüggés:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{T,p} = -\Delta_r S$$

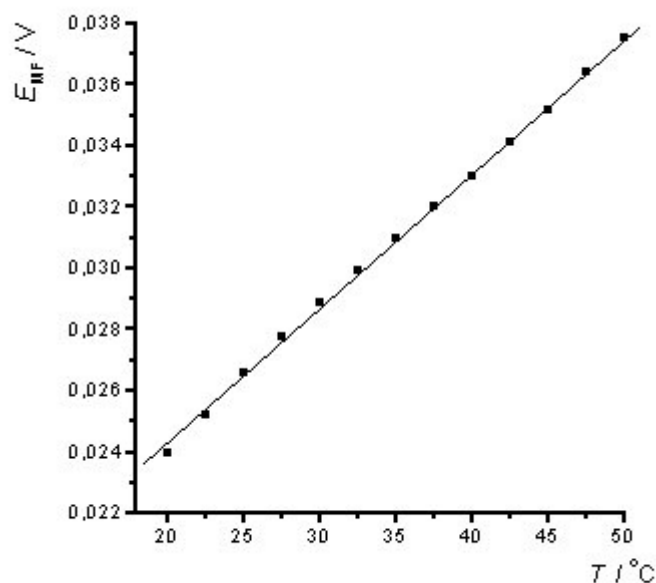
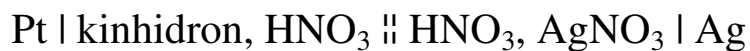
Mivel $-zFE_{cell} = \Delta_r G$, az előző egyenlet átalakítható:

$$zF \left(\frac{\partial E_{cell}}{\partial T} \right)_{T,p} = \Delta_r S$$

A cellareakció potenciálját különböző hőmérsékleteken mérve az $E_{cell}-T$, jó közelítéssel lineáris függvény meredeksége segítségével a cellareakció entrópiaváltozása kiszámítható. A $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ másik alapösszefüggésünk alkalmazásával a cellareakció entalpiaváltozása is könnyen megkapható:

$$\Delta_r H = -\Delta_r G + T\Delta_r S = zFE_{cell} + zFT\left(\frac{\partial E_{cell}}{\partial T}\right)_{T,p}$$

A fizikai-kémiai laborgyakorlatok során is végrehajtottunk egy hasonló mérést, melynek során a következő ezüst-kinhidron rendszer cellareakció potenciáljának hőmérsékletfüggését vizsgáljuk:



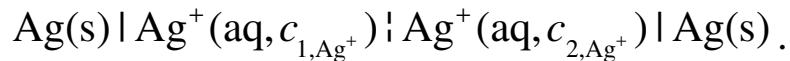
A mérés során a fenti eljáráshoz hasonlóan a standard termodinamikai mennyiségek értékei is kiszámíthatók az elektrolitoldatok aktivitásának (koncentrációjának) ismeretében.

A koncentrációs elemek

Azokat a galvánelemeket, amelyeknek két elektródja azonos, csak az elektródok létrehozásában részt vevő elektrolitoldatok koncentrációja különböző, koncentrációs elemnek nevezzük.

A munka végzésére felhasználható folyamat a koncentráció kiegyenlítődése.

Példa:



A koncentrációviszonyokra: $c_2 > c_1$

Az elektródreakció potenciálja:

$$E_{\text{cell}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ag}^+(\text{aq}, c_{2,\text{Ag}^+}))}{a(\text{Ag}^+(\text{aq}, c_{1,\text{Ag}^+}))}$$

Diskusszió:

1. a hígabb oldatban az ezüst oxidálódik
2. a töményebb oldatban az ezüst redukálódik
3. a diffúziós potenciál komolyan befolyásolhatja az elektromotoros erő értékét
4. a koncentrációs elemek a koncentrációk kiegyenlítődéiséig működnek.