

## HETEROGÉN ELEKTROKÉMIAI RENDSZEREK EGYENSÚLYAI II. ELEKTRODOK

### Elektródok

Elektród: olyan heterogén elektrokémiai rendszer, amelyben legalább két fázis érintkezik, s ezek közül az egyik elektron- vagy félvezető, a másik pedig ionvezető.

Már definiált fogalmak: elektródreakció, egyszerű elektród, keverékelektród, anód, katód.

Az elektródon egyensúlyban az anód- és a katódreakció (oxidáció vs. redukció) sebessége azonos. A sebességet elektromos áramsűrűséggel fejezzük ki. Azaz egyensúlyban:

$$j_a = j_k = j$$

Az egyensúlyi áramot csereáramnak, az egyensúlyi áramsűrűséget csereáram sűrűségnek nevezzük.

Mi történik akkor, ha az elektród nincs egyensúlyban? Ekkor

$$j_a \neq j_k.$$

Ha  $j_a > j_k$ , az elektród anód.

Ha  $j_a < j_k$ , az elektród katód.

Figyelem! Ez az általános definíció!

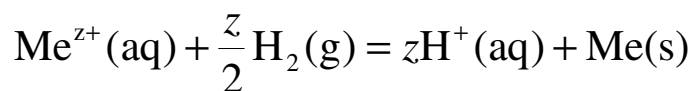
## Elektródpotenciál, egyensúlyi elektródpotenciál, elektródreakció potenciálja

Hogyan jellemezzük az elektródok Galvani-potenciálkülönbségét?

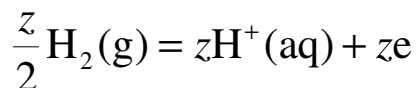
- Mivel a Galvani-potenciálkülönbség mérésénél mindenképp galváncella jön létre,
  - o önkényesen válasszuk ki egy elektródot (vonatkoztatási elektród)
  - o építsünk egy galváncellát, majd
  - o határozzuk meg az elektródok közötti potenciálkülönbséget!
- A létrejött galváncella diagramjában legyen a bal oldali elektród a vonatkoztatási elektród, a jobb oldali elektród a vizsgált elektród.
- Mérés.
- A mérési eredmény:
  - o A jobb oldali elektródnak a bal oldali elektródra vonatkoztatott potenciálja akkor, ha a referencia elektród egyensúlyi: *elektródpotenciál*.
  - o A jobb oldali elektródnak a bal oldali elektródra vonatkoztatott potenciálja akkor, ha a referencia elektród egyensúlyi, valamint a vizsgált elektród is egyensúlyban van: *egyensúlyi elektródpotenciál*.
  - o A jobb oldali elektródnak a bal oldali elektródra vonatkoztatott potenciálja akkor, ha a referencia elektród a standard-hidrogén elektród, a referencia elektród egyensúlyi, a vizsgált elektród is egyensúlyban van, valamint a galváncellában nem lép fel diffúziós potenciál: *elektródreakció potenciálja*.
- Az elektródreakció potenciálja tehát egy olyan galváncella cellareakció potenciálja, melynek diagramjában a bal oldali elektród a standard hidrogénelektrod.

Standard hidrogénelektrod? Egyelőre annyit: a standard hidrogénelektrodban a hidrogénion aktivitása egységnyi, valamint a hidrogéngáz fugacitása megegyezik a viszonyítási nyomással.

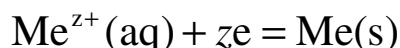
Legyen egy hidrogénelektrod is tartalmazó általános galvancia cellareakciója:



A diagram bal oldali elektródján:



A jobb oldali elektródon:



A cellareakció potenciálja (általános egyenlet):

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

A fenti hidrogénelektrod is tartalmazó általános galvancia cellára a cellareakció potenciálja:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \left[ a(\text{Me}^{z+}(\text{aq})) \frac{\left( \frac{f(\text{H}_2)}{p^{\circ}} \right)^{z/2}}{a(\text{H}^+(\text{aq}))^z} \right] .$$

Mivel a standard hidrogénelektroddal állítottuk össze a galvancia cellát a cellareakció potenciálja az elektródreakció potenciáljával egyezik meg, a cellareakció standardpotenciálja pedig az elektródreakció standardpotenciáljával:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r^{\circ}(\text{Me}^{z+} / \text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln [a(\text{Me}^{z+}(\text{aq}))] .$$

Az elektródreakció standardpotenciálja kifejezhető a fent összeállított galvancia cellareakciójában részt vevő komponensek standard kémiai potenciáljával. Ugyanis:

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

tehát

$$\varepsilon_r^\circ(\text{Me}^{z+} / \text{Me}) = -\frac{1}{zF} \left( z\mu^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) - \frac{z}{2}\mu^\circ(\text{H}_2(\text{g})) \right) - \frac{1}{zF} \left( z\mu^\circ(\text{Me}(\text{s})) - \frac{z}{2}\mu^\circ(\text{Me}^{z+}(\text{aq})) \right).$$

A kifejezése két tagja:

- a szolvatált hidrogénion képződésének standard kémiai potenciálja
- a szolvatált fémion képződésének standard kémiai potenciálja

Fontos:

- az elektródreakció potenciálja, hasonlóan a cellareakció potenciáljához, szintén termodinamikai mennyiség
- elektródreakció standardpotenciálja táblázatok alakjában hozzáférhető
- ionok képződésének standard kémiai potenciálja is meghatározható.

Példa: Kiss L. 3.3 táblázat

Elektródreakciók standard-elektropotenciálja 25 °C-on		3.3. táblázat folytatása	
Elektródreakciók	$\varepsilon^\circ/\text{V}$	Elektródreakciók	$\varepsilon^\circ/\text{V}$
$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,7994	$\text{In}^{3+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{In}^+$	-0,40
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	+0,342	$\text{K}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925
$\text{AgCl} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,2224	$\text{Li}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,03
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,50	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,190
$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$[\text{AuCl}_4]^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+0,99	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61*	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0,20
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0,32	$\text{Na}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,713
$[\text{BiCl}_4]^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	+0,16	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,23
$\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,087	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,402	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	+1,80
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,20
$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,40	$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	+0,73
$\text{Cs}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,923	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,140
$\text{Cu}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,521	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,154
$\text{CuCl} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0,137	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337	$\text{Ti}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-0,37
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,153	$\text{Tl}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0,336
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440	$\text{Ti}^{3+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^+$	+1,28
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771	$\text{U}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{U}$	-1,8
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0,56	$\text{V}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{V}$	-1,20
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000	$\text{V}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0,265
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,792	$\text{WO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,12
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,2680	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,7628
$2\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,907		
$\text{In}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{In}$	-0,33		

[\* Szobahőmérsékleten]

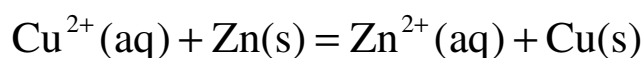
Párhuzamok a galvánecellákra és az elektródokra jellemző mennyiségek között.

Kiss L. 3.1. Táblázat

3.1. táblázat

Galvánecella		Elektród	
Galvánecella potenciálkülönbsége	$E$	Elektródpotenciál	$\varepsilon$
Galvánecella elektromotoros ereje	$E_{MF}$	Egyensúlyi elektródpotenciál	$\varepsilon_e$
Cellareakció potenciálja	$E_{cell}$	Elektródreakció potenciálja	$\varepsilon_r$

A fenti párhuzamok további hasznos formában is kihasználhatók. Példa: Daniell-cella.



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

Ha összeállítunk egy-egy galvánecellát a standard hidrogénelektrod és a Daniell-cella elektródjai segítségével, akkor a következő cellareakció potenciálokat (elektródreakció potenciálokat) határozhatjuk meg.

A  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  elektródra:

$$\varepsilon_r(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \varepsilon_r^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln[a(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))]$$

A  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  elektródra:

$$\varepsilon_r(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \varepsilon_r^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln[a(\text{Zn}^{2+}(\text{aq}))]$$

A két elektródreakció potenciál különbsége éppen a Daniell-cella cellareakció potenciálját adja!

$$\begin{aligned} \varepsilon_r(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varepsilon_r(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) &= \varepsilon_r^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varepsilon_r^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \\ &+ \frac{RT}{2F} \ln[a(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))] - \frac{RT}{2F} \ln[a(\text{Zn}^{2+}(\text{aq}))] \end{aligned}$$

Átrendezés után:

$$\varepsilon_r(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - \varepsilon_r(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = \varepsilon_r^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - \varepsilon_r^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) - \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{a(\text{Zn}^{2+}(\text{aq}))}{a(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))} \right]$$

Tehát:

$$\varepsilon_r(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - \varepsilon_r(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = E_{\text{cell}}$$

$$\varepsilon_r^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - \varepsilon_r^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = E_{\text{cell}}^\circ$$

A galváncella diagramjának felírásakor úgy járunk el, hogy a pozitív elektród kerül a jobb, a negatív a bal oldalra.

Az elektródreakció potenciálját számos esetben az aktivitások helyett a koncentrációval írják fel. Az összefüggés, melyben az elektródreakció standardpotenciálja helyett a formális potenciál szerepel, Nernst-egyenlet néven ismert.

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= \varepsilon_r^\circ(\text{Me}^{z+} / \text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln[a(\text{Me}^{z+}(\text{aq}))] \\ &= \varepsilon_r^\circ'(\text{Me}^{z+} / \text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln\left[\frac{c(\text{Me}^{z+}(\text{aq}))}{c^\circ}\right] \end{aligned}$$

## Az elektródok osztályozása

### Egyszerű elektródok vs. kevert elektródok

Az egyszerű elektródok három fő csoportja:

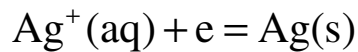
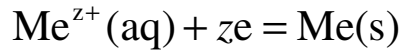
- elsőfajú elektródok
  - az egyensúly az egyetlen kémiai elemből álló semleges egység (molekula, fématom, gázmolekula) és az ebből létrejövő ionok között jön létre
  - Osztályozásuk
    - Fémelektród
    - Amalgámelektród
    - Komplex fémelektród
    - Gázelektród
- másodfajú elektródok
  - olyan rendszerek, amelyekben a fém saját rosszul oldódó sójával érintkezik és a rosszul oldódó só anionját tartalmazó oldatba merül
- redoxielektródok
  - olyan elektródok, amelyekben egy indifferens fém olyan elektrolitoldatba merül, mely ugyanannak az anyagnak az oxidált és redukált formáját is tartalmazza.

További csoportosítás is lehetséges. Később tárgyaljuk a fenti csoportokba nem illeszthető ionszelektív membránelektródokat is.

## Az elsőfajú elektródok: fémelektródok

Példa:

Az elektródreakciók:



Az elektródreakció potenciálok:

$$\varepsilon_r(\text{Me}^{z+} / \text{Me}) = \varepsilon_r^\circ(\text{Me}^{z+} / \text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln[a(\text{Me}^{z+}(\text{aq}))]$$

$$\varepsilon_r(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = \varepsilon_r^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln[a(\text{Ag}^+(\text{aq}))]$$

## Az elsőfajú elektródok: amalgámelektródok

Az amalgámelektródokban az elektródreakcióban részt vevő fém redukált alakja higannyal amalgámot alkot. (Az amalgám higany-fém elegyfázis.)

Az elektródreakció:



Az elektródreakció potenciál magában foglalja a fém amalgámban érvényes aktivitását is.

$$\varepsilon_r(\text{Me}^{z+} / \text{Me}) = \varepsilon_r^\circ(\text{Me}^{z+} / \text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln \left[ \frac{a(\text{Me}^{z+}(\text{aq}))}{a(\text{Me}[\text{Hg}](\text{l}))} \right]$$

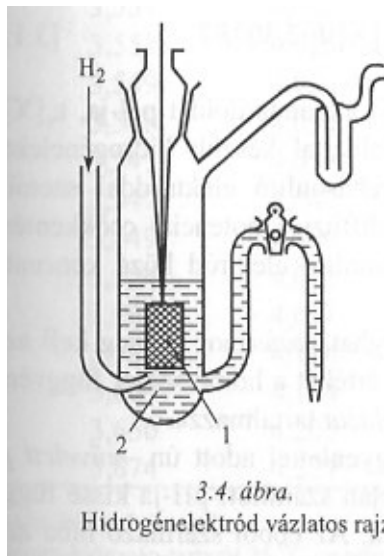


## Az elsőfajú elektródok: gázelektrodok

A gázelektrodok olyan elsőfajú elektródok, ahol az elektródreakcióban gáz halmazállapotú anyag is részt vesz.

### A hidrogénelektrod

Vázlatos rajza: Kiss L. 3.4. ábra



- 1 – platinakorommal bevont platinalemez,
- 2 – hidrogénionokat tartalmazó hidrogéngázzal telített oldat

### Alkotóegységei:

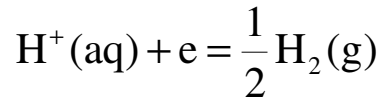
- üvegedény, a hidrogénionokat tartalmazó oldattal.
- hidrogéngáz-bevezetés: az oldat telített hidrogéngázzal.
- platinázott platina: adszorbeálja a hidrogéngázt.
- Folyadékkal teli, csiszolatos csappal ellátott kapilláris: biztosítja a galváncellák felépítéséhez szükséges elektród-elektrod kontaktust.
- Gázvezető cső.

Az elektródfolyamat több lépésből áll.

### Néhány lépés:

- hidrogéngáz adszorpciója a Pt felületre
- hidrogéngáz deszorpciója a Pt felületről
- hidrogéngáz disszociációja a Pt felületen
- hidrogéngáz képződése a Pt felületen hidrogénatomokból
- a hidrogénion diffúziója a Pt felülethez
- a hidrogénion elektronfelvétele a Pt felületen
- a hidrogénatom elektronleadása a Pt felületen
- a hidrogénion diffúziója a Pt felülettől az oldatba

A hidrogénelektrod elektrodreakciója:



A hidrogénelektrod elektrodreakció potenciálja a hidratált hidrogénionok aktivitásától és a hidrogéngáz elektrolitoldat feletti fugacitásától függ:

$$\varepsilon_r(\text{H}^+ / \text{H}_2) = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{a(\text{H}^+(\text{aq}))}{\left( \frac{f(\text{H}_2)}{p^\circ} \right)^{1/2}} \right].$$

Előnyei (a magyarázat később):

- az elektrod kevésbé polarizálható
- reverzibilis.

*A pH mérési eljáráshoz kötött definíciója:*

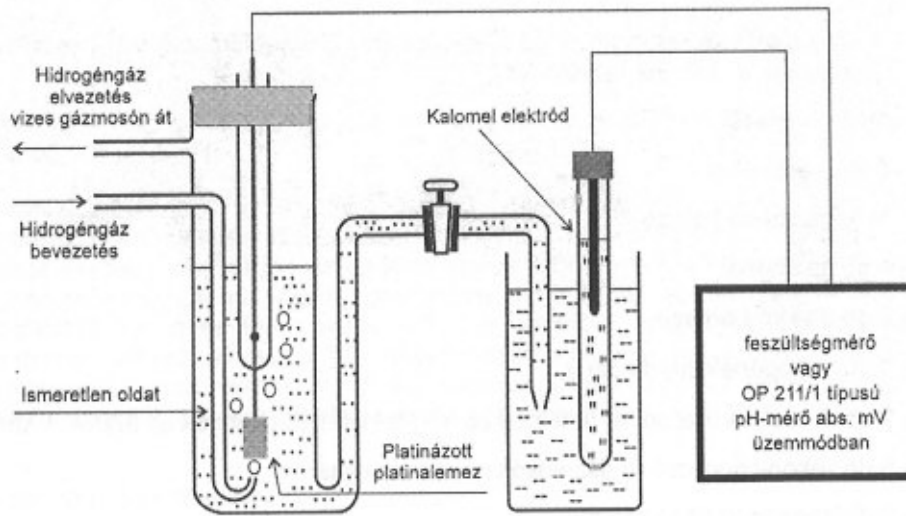
$$\text{pH}(x) = \text{pH}(s) + \frac{[\varepsilon_e(s) - \varepsilon_e(x)] F}{2,303RT}$$

Azaz:

- ismerve egy standard-oldat pH-ját (SI definiálja őket!),
- megmérve a hidrogénelektrod egyensúlyi elektrodpotenciálját úgy, hogy a hidrogénelektrodot az ismert pH-jú standard oldat tölti meg
- megmérve a hidrogénelektrod egyensúlyi elektrodpotenciálját úgy, hogy a hidrogénelektrodot az ismeretlen pH-jú standard oldat tölti meg

kapható meg az ismeretlen oldat pH-ja.

8.8. ábra

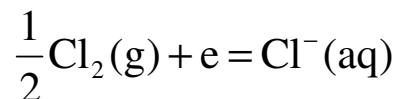


pH mérés H<sub>2</sub>-elektróddal

A kalomelelektrod itt az összehasonlító elektród szerepét játssza el.

*A klórelektrod*

A klórelektrod elektródreakciója:

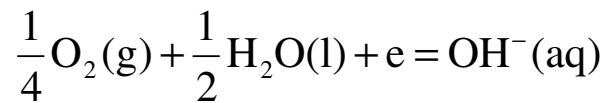


A klórelektrod elektródreakció potenciálja a hidratált kloridionok aktivitásától és a klórgáz elektrolitoldat feletti fugacitásától függ:

$$\varepsilon_r(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varepsilon_r^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{a(\text{Cl}^-(\text{aq}))}{\left( \frac{f(\text{Cl}_2)}{p^\circ} \right)^{1/2}} \right].$$

## Az oxigénelektrod

Az oxigénelektrod elektrodreakciója:



Az oxigénelektrod elektrodreakció potenciálja a hidratált hidroxidionok aktivitásától és az oxigéngáz elektrolitoldat feletti fugacitásától függ:

$$\varepsilon_r(\text{O}_2/\text{OH}^-) = \varepsilon_r^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) - \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{a(\text{OH}^-(\text{aq}))}{\left( \frac{f(\text{O}_2)}{p^\circ} \right)^{1/4}} \right].$$

Használatos pl. vizek oxigénkoncentrációjának megmérésére.

## Másodfajú elektródok

Olyan elektródok, amelyekben a fém saját rosszul oldódó sójával érintkezik és a rosszul oldódó só anionját tartalmazó oldatba merül.

### *Ezüst-klorid elektród*

- Fémes fázis: ezüst
- Szilárd fázis: ezüst-klorid
- Oldatfázis: kloridion tartalmú oldat

Az elektródreakció:



Az ezüst-klorid elektród elektródreakció potenciálja a következőképpen értelmezhető. A töltésátlépés a fémezüst és az oldat ezüstionjai között történik.

Tehát az elektródreakció potenciálja:

$$\varepsilon_r(\text{AgCl/Ag}) = \varepsilon_r^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln[a(\text{Ag}^{+}(\text{aq}))].$$

Azonban az ezüstionok koncentrációját (aktivitását) az oldatban nagy feleslegben jelen lévő kloridionok koncentrációja határozza meg.

$$a(\text{Ag}^{+}(\text{aq})) = \frac{L}{a(\text{Cl}^{-}(\text{aq}))}$$

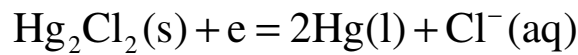
Így a következő egyenlet szerint az elektródreakció potenciálja a hidratált kloridionok aktivitásától függ:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r(\text{AgCl/Ag}) &= \varepsilon_r^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln L - \frac{RT}{F} \ln[a(\text{Cl}^{-}(\text{aq}))] \\ &= \varepsilon_r^{\circ}(\text{AgCl/Ag}) - \frac{RT}{F} \ln[a(\text{Cl}^{-}(\text{aq}))] \end{aligned}$$

## A kalomelelektrod

- Fémes fázis: fém higany
- Szilárd fázis: higany(I)-klorid
- Oldatfázis: kloridion tartalmú oldat

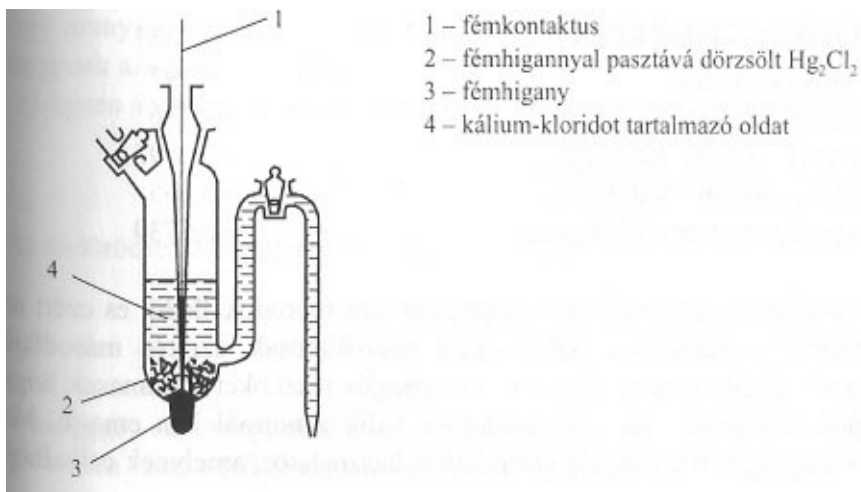
Az elektródreakció:



Az elektródreakció potenciálja, hasonlóan az ezüst-klorid esetéhez, a hidratált kloridionok aktivitásától függ:

$$\varepsilon_r(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = \varepsilon_r^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - \frac{RT}{F} \ln[a(\text{Cl}^-(\text{aq}))]$$

Vázlatos rajza: Kiss L. 3.5. ábra



Előnye:

- mivel az anionkoncentrációt nagynak választják (pl. telített kalomelelektrod), áram áthaladása esetén is állandó a kalomelelektrod elektródpotenciálja – kevésbé polarizálható az elektród.

## Néhány példa: Kiss L. 3.5. táblázat

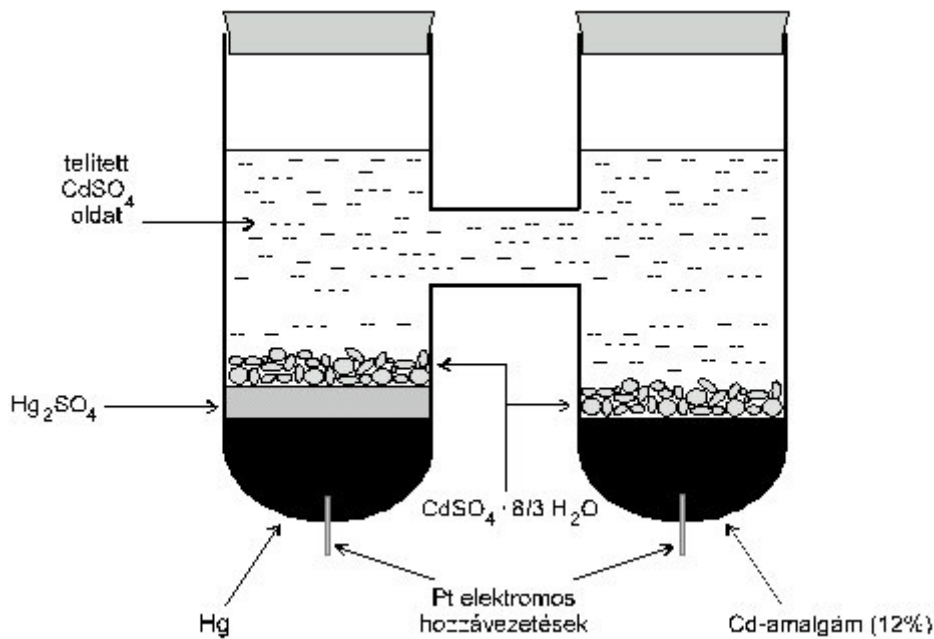
Összehasonlító elektródok elektródreakcióinak potenciáljai 25 °C-on.

Elektród	$\epsilon_{tr}/V$
Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s) KCl(aq.tel.)	+0,2410
Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s) 1,0 mol/dm <sup>3</sup> KCl(aq)	+0,2801
Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s) 0,1 mol/dm <sup>3</sup> KCl(aq)	+0,3337
Ag AgCl(s) KCl(aq.tel.)	+0,197
Ag AgCl(s) 1,0 mol/dm <sup>3</sup> KCl(aq)	+0,236
Ag AgCl(s) 0,1 mol/dm <sup>3</sup> KCl(aq)	+0,2895
Hg HgO(s) 0,1 mol/dm <sup>3</sup> NaOH(aq)	+0,165
Hg HgSO <sub>4</sub> (s) 1,0 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)	+0,6739

Az ún. normálemekben, melyeket a feszültségmérés etalonjaiként használnak, két másodfajú elektródot kapcsolunk galvácslává. A normálemek elektromotoros ereje pontosan reprodukálható. Ma csaknem kizárólag a Weston-féle normálem használatos, melynek celladiagramja:



ÁBRA: Szalma J. jegyzet



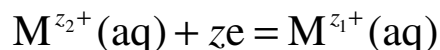
**Weston-féle normálem**

Vegyük észre! A galvácsló egy elektrolitoldatot tartalmaz, ezért nem lép fel diffúziós potenciál.

## Redoxielektrodok

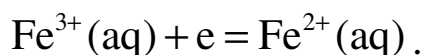
Olyan elektrodok, amelyekben egy indifferens fém (pl. Pt) olyan elektrolitoldatba merül, mely ugyanannak az anyagnak az oxidált és redukált formáját is tartalmazza. A név félrevezető!

Általános elektrodreakciója:



*A vas(III)/vas(II) redoxielektrod.*

Elektrodreakciója:



Az elektrodreakció potenciálja:

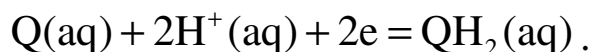
$$\varepsilon_r(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = \varepsilon_r^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{a(\text{Fe}^{3+}(\text{aq}))}{a(\text{Fe}^{2+}(\text{aq}))} \right].$$

### *Kinhidronelektrod*

Szerves molekulák redukciós és oxidációs átalakulásai is felhasználhatók redoxielektrodok készítéséhez. Gyakran használt szerves redoxielektrod a kinhidronelektrod.

A kinhidron kinon és hidrokinon 1:1 arányú molekulakomplexe. Mind a kinon, mind a hidrokinon rosszul oldódik vízben.

Elektrodreakciója:



Az elektrodreakció potenciálja:

$$\varepsilon_r(\text{QH}_2 / Q) = \varepsilon_r^\circ(\text{QH}_2 / Q) + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{a(\text{H}^+(\text{aq}))^2 a(Q(\text{aq}))}{a(\text{QH}_2(\text{aq}))} \right].$$



Ha elég sok szilárd kinhidront teszünk az oldatba, akkor a telített oldat létrejötte miatt, mind a kinon, mind a hidrokinon aktivitása állandó lesz az oldatban. Ezt az állandót a elektródreakció standardpotenciáljába olvasztva jutunk a következő kifejezéshez:

$$\varepsilon_r(\text{QH}_2/\text{Q}) = \varepsilon_r^\circ(\text{QH}_2/\text{Q}) + \frac{RT}{F} \ln[a(\text{H}^+(\text{aq}))].$$

A telített kinhidronelektrod tehát a hidrogénion aktivitásra érzékeny elektrod, így pH mérésére is alkalmazható!

## Ionszelektív membránelektrodok

Központi elemük egy membránnak nevezett szilárd fázis, melyen a membrán két oldalán található elektrolit ionjai csak eltérő mértékben képesek áthatolni.

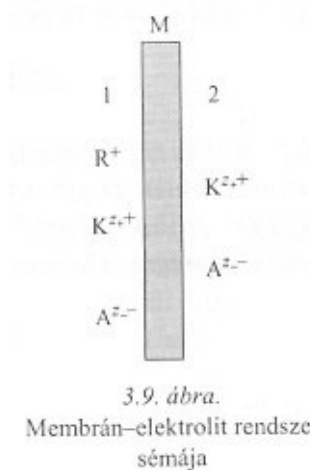


Ha az egyik ion képes átjutni a membránon, a másik pedig nem, akkor az első ion koncentrációja sem egyenlődik ki a membrán két oldalán, hiszen potenciálkülönbség lép fel! Ez a membránpotenciál.



Kialakul a membránegyensúly. Az egyensúlyt jellemző potenciálkülönbség a Donnan-potenciál.

### ÁBRA: Kiss L. 3.9



Egyensúlyban a kémiai illetve elektrokémiai potenciálok a membránban és a membrán két oldalán megegyeznek egy adott spécieszre, attól függően, hogy az semleges-e, vagy töltött.

Az eredmény egy olyan rendszerre, melyben egy töltött spéciesz kivételével az összes részecske átjuthat a membránon és ezek standard potenciálja azonos a membrán két oldalán:

- Töltés nélküli részecskékre az aktivitások azonosak a membrán két oldalán.
- Töltött részecskékre (egy választott kationra és anionra (+ és - jelölés)) a kialakuló egyensúlyi Donnan-potenciál:

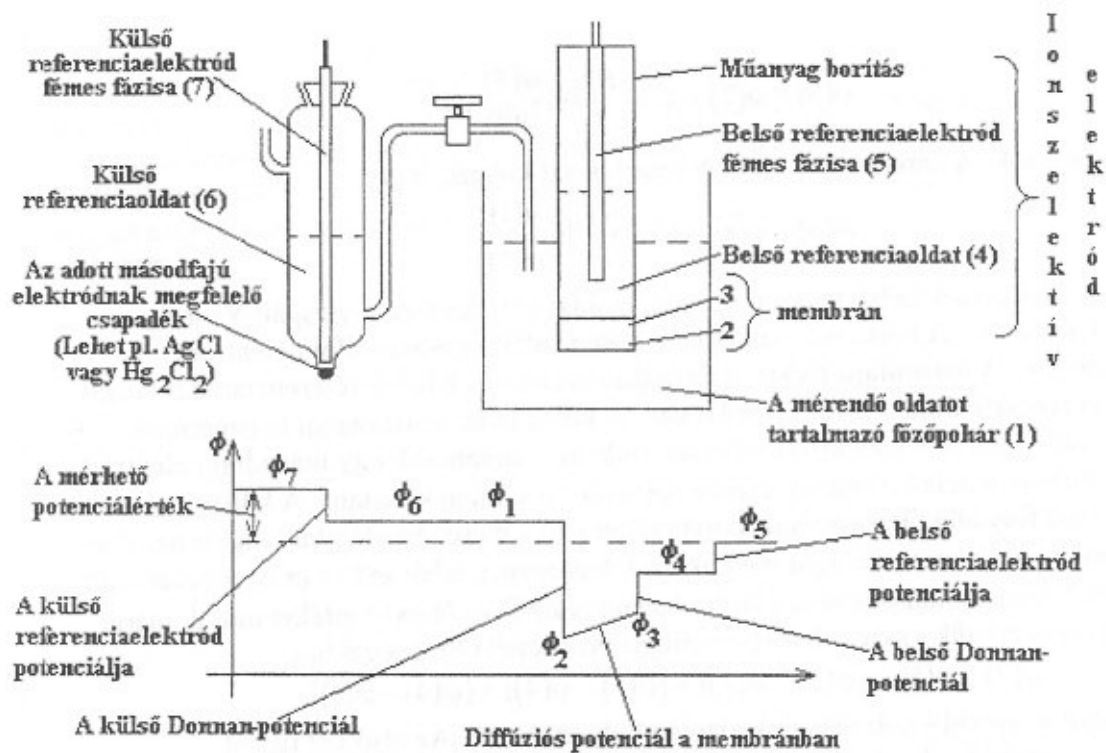
$$\Delta\varphi_D = \varphi(2) - \varphi(1) = -\frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{+,2}}{a_{+,1}} = -\frac{RT}{|z_-| F} \ln \frac{a_{-,1}}{a_{-,2}}$$

Kitüntetett jelentőségűek azok a membránok, melyek csak egyetlen ionra nézve átjárhatóak. Ezek az ionszelektív membránok.

- Az ionszelektív membránok általában ioncserélőként működnek.
- Az ionszelektív membránok alkalmazásával ionszelektív elektródok építhetők.
- Az ionszelektív elektródok elektródpotenciálja a szelektív ion aktivitásától függ.

Az ionszelektív membránok alkalmazásán alapuló, koncentrációmérésre alkalmas galvácella vázlata és a cellában uralkodó potenciálviszonyok:

ÁBRA: RM jegyzet 10.9 ábra



Galvácella:

- membránelektrod
- összehasonlító elektród (másodfajú elektród)
- mérendő oldat
- „elektrodok” érintkezése egy zárt csapos üvegcsövön
- mért potenciálkülönbség: két fémis hozzávezetés potenciáljainak különbsége (7-es és 5-ös jelű fázisok)

Az elektromos potenciálok viszonya:

- $\varphi(7,6)$  konstans
- $\varphi(5,4)$  konstans
- $\varphi(4,1)$ , azaz a mérendő oldat és a membrán elektród belső oldata közötti potenciálkülönbség szabja meg a mért elektromotoros erőt.
- $\varphi(4,1)$  két Donnan-potenciál és egy diffúziós potenciál összegeként adódik.

A  $\varphi(4,1)$  potenciálról megmutatható:

$$\varphi(4,1) = \varphi(4) - \varphi(1) = C + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_4}$$

Mivel a membrán belső referenciaoldata aktivitása állandónak vehető, az összes konstans összevonásával kifejezhető a fenti galvácella elektromotoros ereje, vagy másképp a membránelektrod egyensúlyi elektródpotenciálja:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a(1)$$

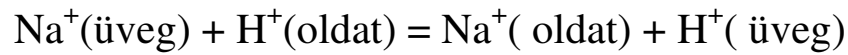
$$\mathcal{E}_e = \mathcal{E}_e^\circ + \frac{RT}{F} \ln a(1).$$

Az elektród standardpotenciálja,  $\mathcal{E}_e^\circ$ , kalibrációval határozható meg.

## Az üvegelektrod

Tulajdonságai:

- hidrogénion szelektív üvegmembrán
- a felületi ioncsere reakció:



- alkálihiba fellépte nagy koncentrációjú NaOH oldat mérésekor
- belső referenciaoldat, általában HCl-oldat
- belső elektród (Ag/AgCl)
- külső referenciaelektroddal hidrogénion-koncentráció mérésre alkalmas:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}_3\text{O}^+)$$

- kombinált üvegelektrod: tulajdonképpen egy teljes galváncella, amelyben az üvegelektroddal egybe van építve egy referenciaelektrod is!

ÁBRA: RM. Jegyzet 10.10 ábra

