

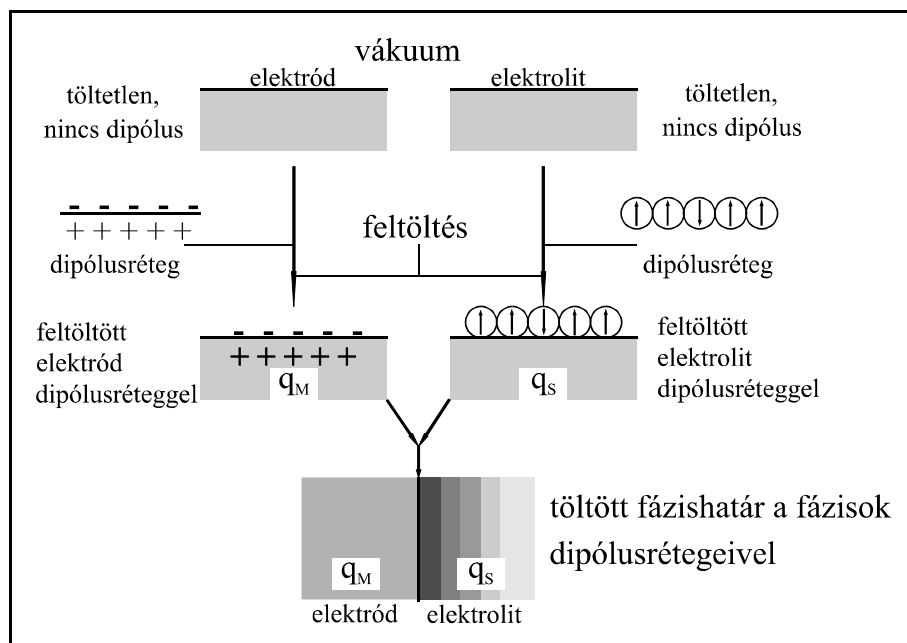
## Tartalomjegyzék II.

8. Elektrokémiai fázishatár	8.1
8.1 Az elektromos kettősréteg termodinamikai jellemzése	8.3
8.2. Az elektromos kettősréteg szerkezete	8.8
8.3. Elektrokinetikus jelenségek	8.13
Elektrooszmózis és áramlási potenciál	8.14
Elektroforézis és elektroforetikus potenciál	8.14
9. Töltésátvitel fázishatáron	9.1
9.1 Elektrokémiai cella	9.1
9.2 Töltésátviteli folyamatok termodinamikai jellemzése	9.3
9.3 Egyensúlyi elektródpotenciálok	9.5
10. Elektródtípusok	10.1
10.1 Elsőfajú elektródok	10.1
10.2 Másod- és harmadfajú elektródok	10.1
10.3. Gázelektrodok	10.3
10.4 Redoxielektrodok	10.4
10.5 Összetett elektródok	10.6
10.5.1 Keverékelektrodok	10.6
10.5.2 A változó vegyértékű fémek standard potenciáljai	10.6
11. Potenciálfajták	11.1
11.1 Elektródpotenciálok nemvizes oldatokban	11.1
11.2 Folyadékhatár-potenciál	11.2
11.3 Diffúziós potenciál	11.2
11.4 Koncentrációs elemek	11.3
11.4.1 Koncentrációs elemek alkalmazása	11.5
11.5 Membránpotenciálok, membránegyensúlyok	11.6
11.5.1 Ionszelektív elektródok	11.7
11.5.2 Az üvegelektrod	11.7
12. Elektrokémiai folyamatok kinetikája; sebesség és aktiválás	12.1
12.1 A töltésátviteli folyamat sebessége	12.1
12.2 Egyszerű töltésátvitel aktiválási energiájának változása a potenciállal	12.3
12.3 Csereáramsűrűség és túlfeszültség	12.5
12.4 Töltésátviteli reakciók rendje	12.8
12.5 Az elektrokémiai átalakulások aktiválási energiája	12.8
12.6 Egyszerű töltésátvitel során lejátszódó elemi jelenségek értelmezése	12.8
13. Elektrokémiai kinetika; összetett folyamatok	13.1
13.1 Transzportjelenségek hatása a sebességre; diffúzió	13.1
13.1.1 A felületi koncentráció változása az idővel	13.1
13.1.2 Elektródpotenciál változása állandó áramerősségnél diffúziós korlátozás esetén	13.4
13.1.3 Áram-potenciál összefüggés diffúziós korlátozás esetén	13.5
13.2 Konvekció, konvektív diffúzió	13.6
13.3 Sorozatos töltésátviteli reakciók	13.7
13.4 Párhuzamos reakciók	13.8
13.5 Kémiai reakció hatása a töltésátvitel sebességére	13.9
14. Elektrokémiai jelenségek gyakorlati alkalmazása	14.1

14.1 Elektrokémiai áramforrások .....	14.1
14.1.1 Primer elemek .....	14.1
14.1.2 Szekunder elemek, akkumulátorok .....	14.4
14.2 Elektrolízis .....	14.6
14.2.1 Az elektrolízis energiaszükséglete .....	14.8
14.2.2 Az elektrolízis ipari alkalmazása .....	14.8
14.3 Az elektrolízis néhány nagyipari alkalmazása .....	14.10
14.3.1 Alkáli-klorid elektrolízis .....	14.10
14.3.2 Vízbontás, rézfinomítás, alumíniumelőállítás .....	14.12
14.4 Elektrokémiai korrózió .....	14.14

## 8. Elektrokémiai fázishatár

Elektrolitok, ionvezetők és elektródok, azaz elektronvezetők érintkezésénél, a két fázis határán az elektrolit ionjai és molekulái az elektródtól belsejére jellemző szimmetrikus erőter helyett a fázishatárra jellemző aszimmetrikus erőterbe kerülnek.

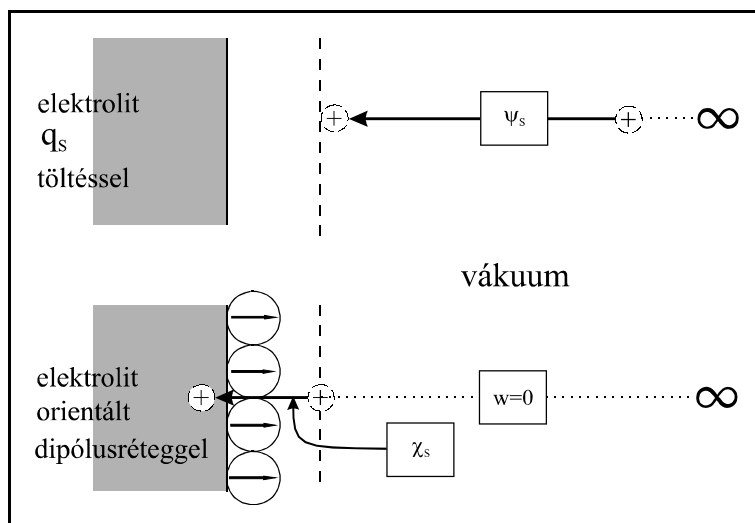


8.1 ábra Elektromos kettősréteg fiktív felépítése, ill. szeparációja

Ennek megfelelően sajátos struktúrát alakítanak ki,

amely adott viszonyok mellett a fázishatárra jellemző. Ennek legalapvetőbb sajátossága, hogy a fázishatáron elektromos töltések elkülönülése megy végbe, és ún. elektromos kettősréteg alakul ki (8.1 ábra). A fázishatáron kialakuló kettősrétegben pedig elektromos potenciálkülönbség jön létre.

Két fázis kapcsolatánál eredetük alapján három elektromos potenciált különböztethetünk meg. E potenciálok mindegyikének a referenciapontja a vákuumban végtelen távoli hely, és ha a vákuum helyett a fázisokat egymással hozzuk kapcsolatba, akkor a fázisok között kialakuló potenciálkülönbségek a vákuummal szemben mutatott értékek különbségeként adhatók meg.



8.2 ábra Elektromos potenciálok fázishatáron

a. Külső elektromos potenciálnak, ( $\psi$ , ld. 8.2 ábra) nevezzük azt a munkát, amelyet egységnyi pozitív próbatöltésnek végtelenből a fázis közvetlen közelébe történő mozgatása során végzünk. A közvetlen közel azt a távolságot jelenti, amelyen belül a potenciál már nem változik a távolsággal, a fázis polarizálódása miatt. A külső potenciál (a rövidség kedvéért az elektromos jelzőt nem használjuk a továbbiakban) csak a fázis felületének töltéstöbbletétől függ, elkülönítve így

a felületen kialakuló dipólusréteg hatásától. Két fázis külső potenciáljának különbsége az ún. Volta potenciál,  $\Delta\psi = \psi_2 - \psi_1$ . Ha egy töltés elmozdulása egy fázis belsejében történik, a meghatározó potenciál mindig a külső potenciál, ezért használtuk erre a  $\psi$  jelölést eddig is.

b. A fázis felületén a szabad töltéstöbblet mellett specifikusan szorbeált dipólmolekulák és ionok is jelen vannak, amelyek hatását gondolatban elkülönítve definiálhatunk egy felületi potenciált, vagy dipólpotenciált ( $\chi$ , ld. 8.2 ábra). A  $\chi$  potenciál tehát független tehát a fázis felületén levő szabad töltéstöbblettől, értéke pedig azzal a munkával jellemezhető, amely egy pozitív próbatöltés átvitelét jelenti a fázis belsejébe a felületen kialakult rétegen keresztül.

c. Egy pozitív próbatöltésnek a végtelenből a fázis belsejébe történő átvitelénél tehát összesen

$$\varphi = \psi + \chi \quad (8.1)$$

munkát kell végezni, ahol  $\varphi$  az ún. belső potenciál. Két fázis belső potenciáljának különbsége a Galvani potenciál ( $\Delta\varphi$ ).

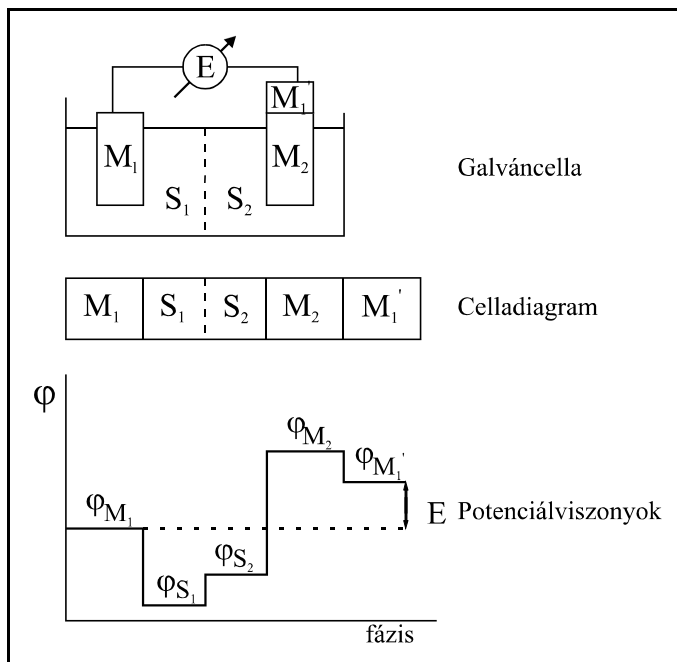
A külső potenciál (így a Volta potenciál is) közvetlenül mérhető. Ezzel szemben  $\chi$ , s emiatt  $\varphi$  nem mérhető. Nem mérhető  $\Delta\chi$  és  $\Delta\varphi$  sem egyetlen fázishatárra vonatkozóan, és ezért nem lehetséges az ún. abszolút elektródpotenciál, azaz egyetlen fázishatáron kialakuló Galvani potenciál értékének kísérleti meghatározása. Sorba kapcsolt fázishatárookra vonatkozóan a Galvani potenciálok különbsége viszont már mérhető. Egy ilyen, ún. galvánláncot a 8.3 ábrán mutatunk be, ahol  $M_1$  és  $M_1'$  azonos fémek,  $S_1$  és  $S_2$  az oldatok és  $M_2$  a másik fém.

A mérőműszer által mutatott ún. cellafeszültség ( $E$ ) a fázisok közötti potenciálkülönbségekből származik. Egy közös elektrolitnál

$$E = {}^{M_1} \Delta^S \varphi + {}^S \Delta^{M_2} \varphi + {}^{M_2} \Delta^{M_1'} \varphi \quad (8.2)$$

Illetve, ha a fém és az oldat közötti potenciálkülönbséget megegyezés szerint a fém-oldat irányban adjuk meg, akkor

$$E = {}^{M_1} \Delta^S \varphi - {}^{M_2} \Delta^S \varphi + {}^{M_2} \Delta^{M_1'} \varphi \quad (8.3)$$



8.3 ábra Galvancella és a benne kialakult potenciálkülönbségek

Ha a láncban két különböző  $S_1$  és  $S_2$  oldat is érintkezik, akkor

$$E = M_1 \Delta^{S_1} \varphi - M_2 \Delta^{S_2} \varphi + S_1 \Delta^{S_2} \varphi + M_2 \Delta^{M_1'} \varphi \quad (8.4)$$

Ahogy már említettük, egyik  $\Delta\varphi$  sem határozható meg különállóan, de a galvánláncban elérhető, hogy legalább egy adott fázishatár potenciálváltozása meghatározott legyen. A cellafeszültség változásával ugyan általában

$$dE = d^{M_1} \Delta^S \varphi - d^{M_2} \Delta^S \varphi + d^{M_2} \Delta^{M_1'} \varphi \quad (8.5)$$

szerint minden tag változhat, azonban megfelelően választott, ún. nempolarizálható, azaz töltések felhalmozódásának ellenálló  $M_2/S$  fázishatár esetén ennek a cellafeszültséggel való változása nulla, ahogy az  $M_2/M_1'$  fázishatárpotenciál, az ún. kontaktpotenciál sem változik. Ekkor nyilván

$$dE = d(M_1 \Delta^S \varphi) \quad (8.6)$$

Vagyis a cellafeszültség változása egy, a vizsgálandó fázishatár Galvani potenciáljának változásával egyenlő.

### 8.1 Az elektromos kettősréteg termodinamikai jellemzése

Valamely fázishatár általánosságban a következő szabadentalpia függvénnyel jellemezhető

$$G^s = U^s + pV^s - \gamma A - TS^s \quad (8.7)$$

amelyben az  $s$  index azt jelzi, hogy az illető extenzív sajátság a fázishatárra vonatkoztatott mennyiség,  $\gamma$  a felületi feszültség,  $A$  a felület nagysága, és a többi a Gibbs függvény értelmében definiált mennyiség. A kifejezésben szereplő  $\gamma A$  szorzat csak a fázishatárra jellemző, a fázishatár kiterjedésével kapcsolatos energiát reprezentálja.

A 8.7 kifejezés teljes megváltozása

$$dG^s = dU^s + pdV^s + V^s dp - \gamma dA - Ad\gamma - TdS^s - S^s dT \quad (8.8)$$

amelyben az I. főtétel alapján

$$dU^s = \sum_i \mu_i dn_i^s - pdV^s + TdS^s + \gamma dA \quad (8.9)$$

8.9-et 8.8-ba helyettesítve

$$dG^s = \sum_i \mu_i dn_i^s + V^s dp - Ad\gamma - S^s dT \quad (8.10)$$

Izobár, izoterm változás esetén

$$dG^s = \sum_i \mu_i dn_i^s - Ad\gamma \quad (8.11)$$

Ismeretes azonban, hogy

$$G^s = \sum_i \mu_i n_i^s \quad (8.12)$$

amelyből

$$dG^s = \sum_i \mu_i dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i \quad (8.13)$$

Figyelembe véve 8.13 és 8.11 összefüggéseket

$$0 = \sum_i n_i^s d\mu_i + A d\gamma \quad (8.14)$$

amelyből

$$- A d\gamma = \sum_i n_i^s d\mu_i = \sum_i (n_i^s - n_i^0) d\mu_i + \sum_i n_i^0 d\mu_i \quad (8.15)$$

ahol  $n_i^0$  a fázis belsejében az anyagmennyiség, amelyre

$$\sum_i n_i^s d\mu_i = 0 \quad (8.16)$$

A 8.15 Gibbs-Duhem-féle kifejezést átalakítva

$$\sum_i \frac{n_i^s - n_i^0}{A} d\mu_i = \sum_i \Gamma_i d\mu_i = d\gamma \quad (8.17)$$

ahol  $\Gamma_i$  az  $i$ -edik komponens felületi anyagmennyiség-többlete. A 8.17 az ún. Gibbs féle adszorpciós egyenlet.

Az elektrokémiai szempontból érdekes fázishatár mindig tartalmaz ionokat is az elektromosan semleges molekulák mellett. Ennek az a következménye, hogy az ionokra vonatkozó felületi anyagtöbblet kialakulásával töltéstöbblet is létrejön, és ezek együttesen, el nem választhatóan jelennek meg. Az elektromos töltéstöbblet kialakítása valamely  $\varphi$  potenciálon,  $\Gamma_j z_j F \varphi$  elektromos munkával jár, amelyet a fázishatár energiaállapotának leírásánál figyelembe kell venni. Így a szabad elektromos töltéssel rendelkező ionokra célszerű definiálnunk egy olyan mennyiséget, amely együttesen tartalmazza az anyag mennyiségével és elektromos töltésével kapcsolatos energiát. Ennek megfelelően legyen valamely  $z_j$  töltésű ionra  $\varphi$  potenciálnál

$$\bar{\mu}_j = \mu_j + z_j F \varphi \quad (8.18)$$

ahol definíciószerűen  $\bar{\mu}_j$  a  $j$ -edik ion elektrokémiai potenciálja. Így

$$d\bar{\mu}_j = d\mu_j + z_j F d\varphi \quad (8.19)$$

A fázishatáron levő, elektromosan semleges és elektromos töltéssel rendelkező komponenseket különválasztva 8.17 egyenletben

$$\sum_i \Gamma_i d\mu_i + \sum_j \Gamma_j d\bar{\mu}_j = -d\gamma \quad (8.20)$$

ahol  $i$  a semleges molekulákra,  $j$  az ionokra vonatkozó index, illetve kifejtve

$$\sum_i \Gamma_i d\mu_i + \sum_j \Gamma_j d\mu_j + \sum_j \Gamma_j z_j F d\varphi = -d\gamma \quad (8.21)$$

A fázishatáron levő komponensek kémiai potenciálját az oldatösszetétellel szabályoztatjuk és állandó értékét is biztosíthatjuk, azaz  $d\mu_j = d\mu_i = 0$  esetén

$$-d\gamma = \sum_j \Gamma_j z_j F d\varphi \quad (8.22)$$

A fázishatár egységnyi felületére eső szabad töltéstöbblet az oldat oldalon a  $\sum \Gamma_j z_j F$  összeg, amelyet a fémen azonos nagyságú, de ellenkező előjelű  $\sigma_M$  töltés kompenzál az elektroneutralitás követelményének megfelelően, így

$$\sigma_M = - \sum_j \Gamma_j z_j F \quad (8.23)$$

a fém ún. felületi töltéssűrűsége. Ennek alapján, és figyelembe véve, hogy

$$d\varphi = -d(\Delta^S \varphi) = -dE \quad (8.24)$$

ha a vizsgált M/S rendszer egy nempolarizálható elektróddal van összekötve a méréskor (ld. a 8.6 egyenletet) 8.22 átírható

$$- \left( \frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{p, T, \mu} = \sigma_M \quad (8.25)$$

az ún. Lippmann-féle egyenletté, amely közvetlen kapcsolatot fejez ki a potenciál és a felületi feszültség között. Eszerint, ha a felületi feszültséget a potenciál függvényében ábrázoljuk, akkor az így adódó görbe érintője a szabad felületi töltéssűrűség (ill. a felületi töltéstöbblet) lesz.

8.20-ból következően, ha csak a  $k$ -adik komponens elektrokémiai potenciálját változtatjuk, akkor

$$\Gamma_k = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \bar{\mu}_k} \right)_{p, T, \bar{\mu}_{i \neq k}} \quad (8.26)$$

illetve, ha  $dE=0$ , azaz  $d(\Delta\varphi)=0$

$$\Gamma_k = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \mu_k} \right)_{p, T, E, \mu_{i \neq k}} \quad (8.27)$$

8.27 szerint a felületi anyagmennyiség-többlet elvileg meghatározható a  $\gamma$ - $\mu_k$  adatokból, ha minden más tényező változatlan. Az összefüggés azonban közvetlenül nem alkalmazható, mivel a  $k$ -adik ionra vonatkozó kémiai potenciált nem tudjuk individuálisan változtatni, hiszen ehhez az ion aktivitásának módosítása kellene a többi ion aktivitásának változatlan értéke mellett. Mivel csak

sókat oldhatunk, ezért a só kémiai potenciáljával ill. aktivitásával kell a 8.27 összefüggésnek megfelelően számolnunk. Ha  $\mu_s$  egy biner só kémiai potenciálja

$$\mu_s = \mu_+^0 + \mu_-^0 + RT \ln a_+ a_- = \mu_+^0 + \mu_-^0 + 2RT \ln a_{\pm} \quad (8.28)$$

ahol  $a_{\pm}$  az ionok közepes aktivitása, és

$$d\mu_s = 2RT d \ln a_{\pm} \quad (8.29)$$

valamint a só aktivitásának  $d \ln a_{\pm}$  változását  $d\gamma$  változás kíséri, akkor a gyakorlatban

$$-\Gamma_+ = \left( \frac{\partial \gamma}{2RT \partial \ln a_{\pm}} \right)_{p, T, \mu_{i \neq k}, E_-} \quad (8.30)$$

ahol  $\Gamma_+$  a kation felületi többlete,  $E_-$  pedig az anionra reverzibilis referencia elektróddal szemben mért potenciál. Hasonlóan az anionra

$$-\Gamma_- = \left( \frac{\partial \gamma}{2RT \partial \ln a_{\pm}} \right)_{p, T, \mu_{i \neq k}, E_+} \quad (8.31)$$

A 8.25-8.30 összefüggések gyakorlati alkalmazása és ellenőrzése folyékony elektródokon, elsősorban Hg felületen végzett mérésekkel történhet, és az elektromos kettősrétegekre vonatkozó ismereteink is főleg ezekből származnak.

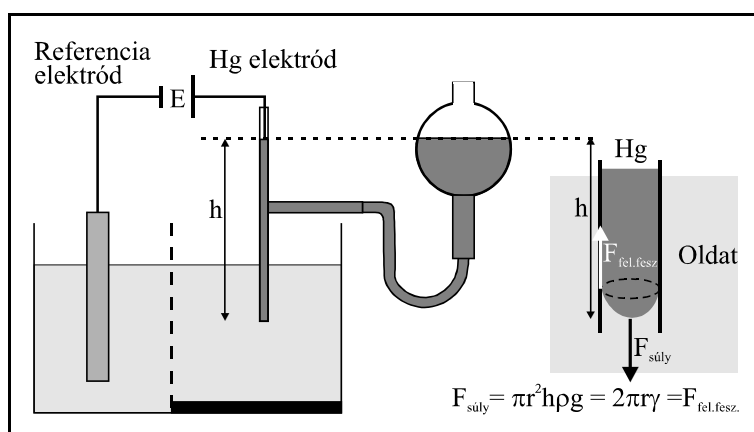
A mérésekhez használatos ún. kapillár-elektrométerben (8.4 ábra) egy

kapillárisban levő higanyoszlop magasságát mérik a potenciál és az összetétel függvényében.

Mechanikai egyensúlyban ugyanis az oszlop magassága a Hg/elektrolitoldat felületi feszültségével arányos, s ebből a felületi feszültség a

$$\gamma = \frac{hgr\rho_{Hg}}{2} \quad (8.32)$$

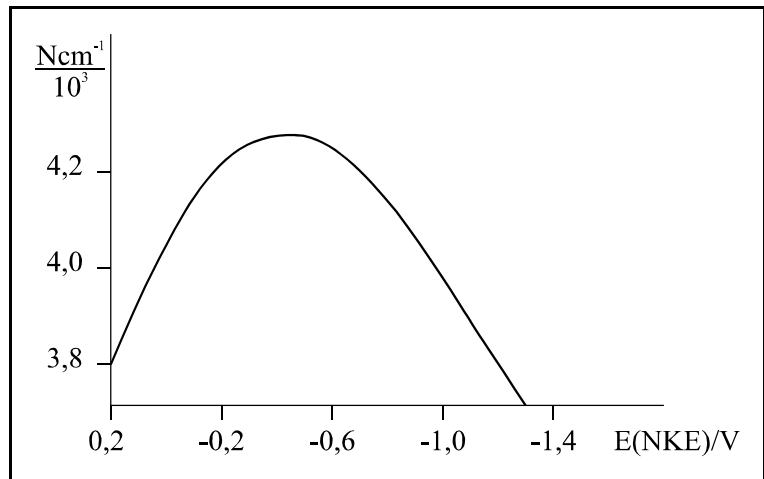
alapján könnyen számolható. ( $h$  az oszlopmagasság,  $r$  a kapilláris sugara,  $g$  a nehézségi gyorsulás,  $\rho_{Hg}$  pedig a Hg sűrűsége.)



8.4 ábra Kapillár elektrométer sematikus vázlata



A felületi feszültség potenciálfüggését tartalmazó Lippmann egyenlet többféle eredményre vezethet attól függően, hogy  $\gamma$  hogyan változik a potenciállal. A higanyfelülettel kapcsolatos vizsgálatok szerint a  $\gamma$ -E görbe csaknem parabola alakú, ami azt jelzi, hogy  $\sigma_M$  csaknem lineáris függvénye az elektródpotenciálnak (8.5 ábra).



8.5 ábra Hg felületi feszültségének változása a potenciállal

Az elektromos kettősréteget a fentiek alapján (egyelőre a szerkezetére tekintet nélkül) egy töltések felhalmozására és tárolására képes rétegnek tekinthetjük, s mint egy kondenzátor, jól meghatározott kapacitás értéket rendelhetünk hozzá. Ezt a kapacitást az elektrokémiában felületegységre szokás vonatkoztatni, s mivel értéke függhet a potenciáltól, az ún. differenciális kapacitás használata a célszerű, azaz

$$C = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{p,T,\mu} \quad (8.33)$$

C tehát valamely E potenciálhoz tartozó differenciális felületi kapacitást, amely a fázishatár töltések tárolására vonatkozó képességének jellemzője. Ha Hg-nál (legalábbis bizonyos potenciáltartományban)  $\sigma_M$  lineárisan változik a potenciállal, akkor azt arra vezethetjük vissza, hogy a kettősréteg kapacitása konstans, nem változik.

8.25-ből következik, hogy

$$C = - \left( \frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{p,T,\mu} \quad (8.34)$$

azaz potenciáltól független kapacitásnál a felületi feszültség a potenciál függvényében parabola alakú görbe szerint változik, amelynek

$$- \left( \frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{p,T,\mu} = \sigma_M = 0 \quad (8.35)$$

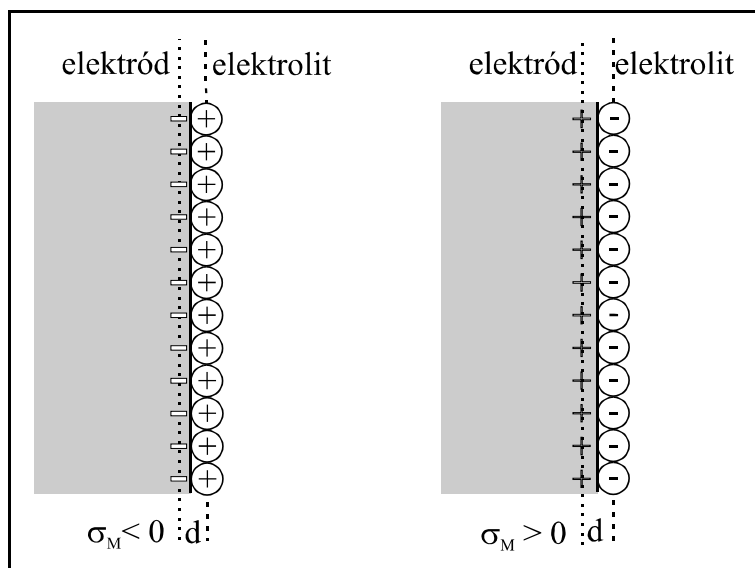
helyzetű érintője azt a potenciálértéket jelöli ki, amelynél a fázishatár töltéstöbblete zérus. Ez a potenciál az ún. nulla töltési potenciál (potential of zero charge), PZC. Ha a PZC-t vonatkoztatási alapként tekintjük és ettől számítjuk a potenciálértékeket

$$E_r = E_\sigma - E_{\sigma=0} \quad (8.36)$$

akkor az ún. racionális potenciálskálát kapjuk, amely a kettősrétegek vizsgálatánál jut fontos szerephez. A racionális skála pozitív tartományában ( $\sigma_M > 0$ ) ugyanis elsősorban anionok, negatív

tartományában ( $\sigma_M < 0$ ) kationok felhalmozódása történik, bár az utóbbiak szorpciója kisebb mértékű. A nulla töltési potenciál nem azt jelenti, hogy ilyenkor nem lehet valamely anyagból többlettöltés a felületen, hanem csupán azt, hogy a fázishatáron azonos mértékű a kationok és az anionok töltésszege.

A kettősréteg jellemzésére a kapacitásmérés általánosabban alkalmazható, mint  $\gamma$  meghatározása, mivel szilárd elektródokra vonatkozóan is használható és igen érzékeny módszer, végeredményét tekintve pedig hasonló információkat nyújt, mint a felületi feszültség mérése.

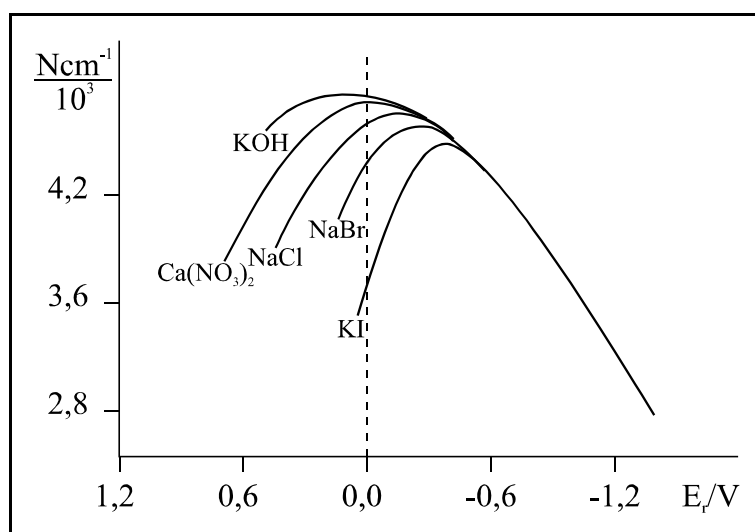


8.6 ábra A kettősréteg Helmholtz modellje

## 8.2. Az elektromos kettősréteg szerkezete

Az elektromos kettősréteg szerkezetének kutatása a fázishatárokkal kapcsolatos tudományágak legsarkalatosabb problémaköre. Bár az eddigi vizsgálatok több alapvető jelenségre elfogadható értelmezést adtak, a kettősrétegek szerkezetének felderítése még távolról sem befejezett.

Az elektromos kettősréteg szerkezetére vonatkozó elképzelések közül az első Helmholtz és Perrin által alkotott modell volt (8.6 ábra). Eszerint a fém töltése egy ellentöltést vonz magához az oldat oldalán, azaz a feltöltött fázishatár két töltéssík, egy az elektródon, egy pedig az oldatban. (Innen származik a kettősréteg kifejezés!). Egy ilyen rendszernek a kapacitása csak a geometriájától függ, mint egy közöséges síkkondenzátoré



8.7 ábra Hg esetén  $\gamma$ - $E_r$  függvények néhány elektrolitnál

$$C = \frac{dq}{dE} = \epsilon \frac{A}{d} \quad (8.37)$$

ahol  $\epsilon$  a két sík közötti tér permittivitása,  $A$  a síkok felülete,  $d$  pedig a távolságuk. A felületegységre vonatkoztatott kapacitás nyilván  $C = \epsilon/d$ , azaz potenciáltól független érték. Egy ilyen kapacitás a termodinamikai fejtegetések szerint (ld. 8.33 és 8.25 egyenletek) lineáris töltéssűrűség és parabolikus felületi feszültség változást jelentene a potenciál függvényében. Ahogy említettük, Hg esetén néhány sónál valóban a síkkondenzátor sajátosságainak megfelelő parabola alakú  $\gamma$ -E összefüggést kaptak, más sókkal azonban jelentős eltérések adódtak (8.7 ábra).

A kettősréteg kapacitása tehát a mérések tanúsága szerint nem állandó, hanem jelentős mértékben változik a fázishatár potenciáljával (8.8 ábra)

Gouy és Chapman ezért azt javasolták, hogy az elektromos kettősréteg fém felőli oldala rendben lehet, ám az oldat oldalán a jóval kevesebb rendelkezésre álló töltés miatt nem merev szerkezet, hanem csak diffúz eloszlású töltéstöbblet alakulhat ki. Elgondolásuk szerint az ionok a termikus mozgás és az elektromos erőter együttes hatására a Boltzmann eloszlásnak megfelelően rendeződnek a fázishatár közelében. Ennek megfelelően a töltéssűrűség ( $\rho_x$ ) az elektródtól mért távolsággal

$$\rho_x = \sum_i n_i^0 z_i e \cdot \exp\left(-\frac{z_i e \psi_x}{kT}\right) \quad (8.38)$$

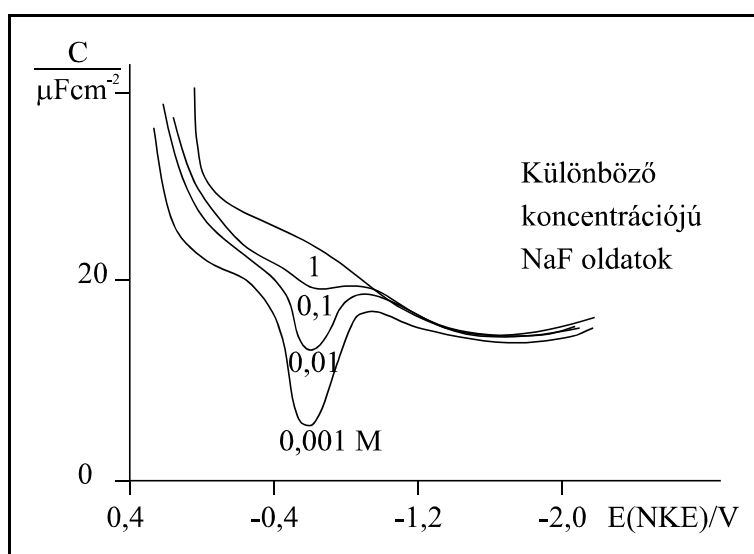
kifejezésnek megfelelően változik, ahol  $\psi_x$  a külső potenciál az  $x$  helyen,  $z_i$  az  $i$ -edik ion töltése,  $n_i^0$  az  $i$ -edik ion száma egységnyi térfogatban az elektrolit belsejében.

A töltéssűrűség és a potenciál között az ismert Poisson egyenlet szerint (sík elektródfelületre alkalmazva a Gauss tételt és differenciálva)

$$\frac{\rho_x}{\epsilon} = -\frac{d^2\psi_x}{dx^2} \quad (8.39)$$

ahol  $\epsilon$  a permittivitás.

$\rho_x$  helyettesítésével 8.38-ból



8.8 ábra Hg elektród kapacitása a potenciál függvényében

$$\frac{d^2 \psi_x}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_i n_i^0 z_i e \cdot \exp\left(-\frac{z_i e \psi_x}{kT}\right) \quad (8.40)$$

A potenciál távolságfüggésének meghatározására a Debye-Hückel elméletnél már alkalmazott  $z_i e \psi_x \ll kT$  feltevéssel élünk, s az exponenciális függvényt linearizálva

$$\frac{d^2 \psi_x}{dx^2} = \kappa^2 \psi_x \quad (8.41)$$

alakra egyszerűsítünk. ( $\kappa^2$  jelentése ugyanaz, mint korábban volt.) Ennek megoldása (ld. a Debye-Hückel elméletnél) az  $x \rightarrow \infty$ ,  $\psi \rightarrow 0$ , ill. az  $x=0$ ,  $\psi = \psi_0$  peremfeltételekkel

$$\psi_x = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (8.42)$$

A kettősréteg oldat felőli töltéstöbbletének meghatározásához nem szükséges  $\psi$  közelítő alakjának használata, hanem az eredeti függvényt oldhatjuk meg  $-d\psi/dx$ , azaz a térerősségre, amely ismeretében a Gauss tételből az össztöltés származtatható. Ehhez felhasználjuk, hogy az összetett függvények deriválási szabálya értelmében

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\psi} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 \quad (8.43)$$

majd 8.40 mindkét oldalát  $\psi$  szerint integrálva

$$\left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{2kT}{\varepsilon} \sum_i n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) + \text{Konst.} \quad (8.44)$$

A konstans értékét a  $d\psi/dx \rightarrow 0$  ha  $\psi \rightarrow 0$  feltételből meghatározva és behelyettesítve

$$\left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{2kT}{\varepsilon} \sum_i n_i^0 \left[ \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) - 1 \right] \quad (8.45)$$

Ezután, hogy a levezetést egy kicsit egyszerűsítsük, a tárgyalást arra az esetre korlátozzuk, amikor  $z_+ = |z_-| = z$ , s így  $n_+^0 = n_-^0 = n^0$ . Az összegzést felbontva ekkor

$$\left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{2kTn^0}{\varepsilon} \left[ \exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) + \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) - 2 \right] \quad \text{azaz}$$

$$\left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{8kTn^0}{\varepsilon} \sinh^2 \frac{ze\psi}{2kT} \quad (8.46)$$

Ugyanis:  $e^x + e^{-x} - 2 = 4 \cdot \left( \frac{e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}}}{2} \right)^2 = 4 \cdot \sinh^2 \frac{x}{2}$

A gyökvonás után (csak a negatív gyök lehet fizikailag valós jelentésű) a térerősség

$$X = -\frac{d\psi}{dx} = \left(\frac{8kTn^0}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \sinh\frac{ze\psi}{2kT} \quad (8.47)$$

A fázishatár oldat oldalán a teljes töltés ( $\sigma_d$ ) a Gauss tételből

$$\oint_F Xdf = X(x \rightarrow \infty) - X(x = 0) = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^\infty \rho_x(1 \cdot dx) = \frac{\sigma_d}{\varepsilon} \quad (8.48)$$

azaz

$$\sigma_d = -\left(8kT\varepsilon n^0\right)^{\frac{1}{2}} \sinh\frac{ze\psi_0}{2kT} \quad (8.49)$$

Mivel az oldat töltéstöbblete ellentétes előjellel egyenlő a fém töltéstöbbletével

$$\sigma_d = -\sigma_M \quad (8.50)$$

ezért a kapacitásra, feltéve, hogy  $\psi_0$ , azaz a potenciál a felületen egyenlő  $\psi_M$ -mel, azaz a fém potenciáljával

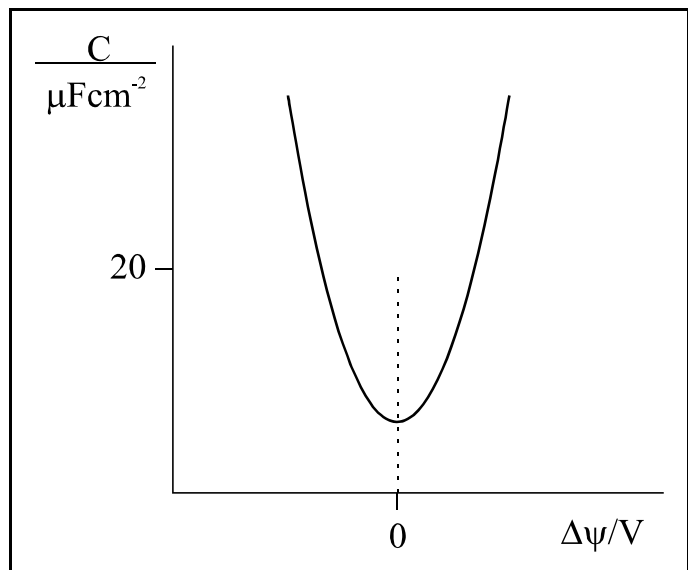
$$C = \frac{\partial\sigma_M}{\partial\psi_M} = \left(\frac{2\varepsilon n^0 (ze)^2}{kt}\right)^{\frac{1}{2}} \cosh\left(\frac{ze\psi_M}{2kT}\right) \quad (8.51)$$

A cosh függvény egy "parabolaszerű" görbe (ld. 8.9 ábra), amely megfelelően írja le a kísérletileg tapasztalható C-E összefüggést annak minimuma közelében (8.8 ábra).

Érdeemes megemlíteni, hogy a hasonlóság a Debye-Hückel elmélettel nem a véletlen műve (időrendi sorrendet tekintve a Debye-Hückel elmélet kb. 14 évvel később született meg), hanem a valóság hasonló szintű közelítésének eredménye. Ebből a szempontból egy elektród egy hatalmas méretű ionnak felelhetne meg.

A Gouy modell a kísérleti C-E görbe minimumának közelében helyesen írja le a tapasztalatot, ettől eltérő helyeken azonban már nem érvényes. A modellből származó

elégtelenséget Stern szüntette meg azáltal, hogy a Helmholtz modellt ötvözte Gouy és Chapman



8.9 ábra Elektródkapacitás a potenciál függvényében a diffúziós réteg modellnél

gondolatmenetével (8.10 ábra).

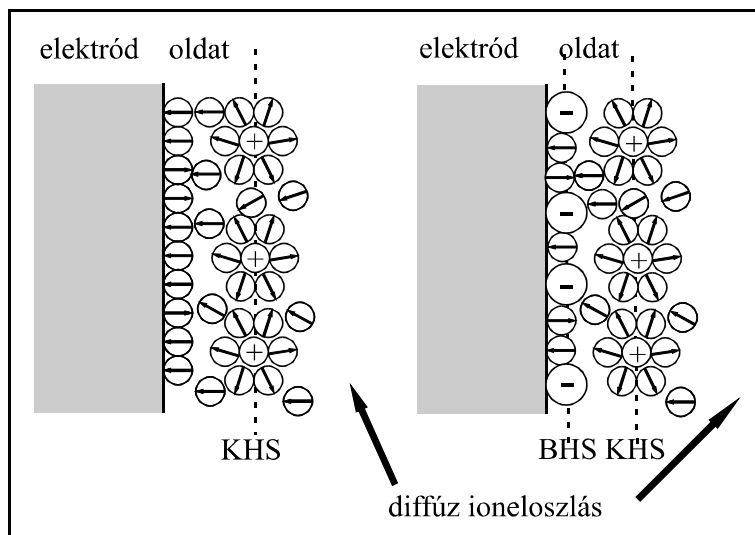
Stern szerint az elektromos kettősréteg egy merevebb szerkezetű síkkondenzátorszerű belső rétegből és egy ehhez kapcsolódó diffúz rétegből épül fel. A fémel közvetlenül érintkező rétegben elsősorban vízmolekulák vannak. Ha az oldat specifikusan (nem elektrosztatikus) erőkkel történő adszorpcióra képes aniont tartalmaz (pl.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  stb.), akkor ezek beépülhetnek az első

rétegbe. Az adszorbeált ionok középpontján átfektetett képzeletbeli sík az ún. belső Helmholtz sík (BHS). A belső Helmholtz síkban bekövetkező szorpciót szuperekvivalens szorpciónak is nevezik. Ez utóbbi elnevezése arra utal, hogy a fém szabad töltéssűrűsége ilyenkor nem egyenlő az oldat többlet töltéssűrűségével, mivel az oldat oldalon levő ionok egy részét nem elektrosztatikus erők tartják a fázishatáron.

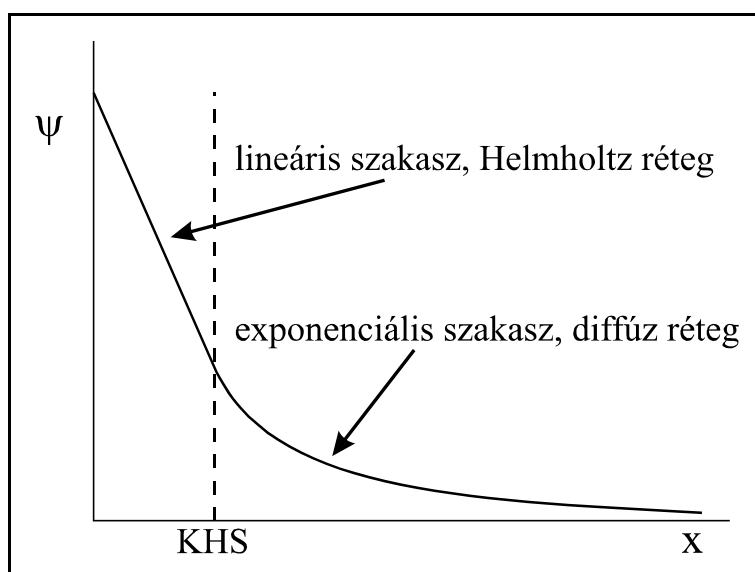
Az első vízmolekula rétegre épül rá a szolvatált ionokat tartalmazó következő réteg, amelyet már elektrosztatikus kölcsönhatás tart ezen a helyen. A szolvatált ionok középpontjain átmenő sík az ún. külső Helmholtz sík (KHS). A fém és a KHS alkotja a kettősréteg kompakt részét és ezt követi a kettősréteg diffúz része az oldat oldalon. A kettősrétegben kialakuló potenciáeloszlás egy lehetséges alakját a Stern modell szerint a 8.11 ábra mutatja.

A kettősréteg teljes,  $C$  kapacitása így két réteg kapacitásának kombinációja, amely sorbakötött kondenzátorokról lévén szó

$$C = (C_H^{-1} + C_d^{-1}) \quad (8.52)$$



8.10 ábra Az elektromos kettősréteg Stern modellje



8.11 ábra Potenciálváltozás a Stern modell szerint

Az eredő kapacitást tehát mindig a kisebb kapacitású rész határozza meg, azaz, a modell képes leírni a 8.8 ábrán látható kapacitás-potenciál függvényekhez hasonló kapcsolatot. (Meg kell jegyezni, hogy a kompakt réteg ugyan formailag síkkondenzátornak tekinthető, azonban kapacitása nem állandó, hanem bonyolult módon változik a potenciállal. Szintén kérdéses, hogy ebben a rétegben mekkora a permittivitás.)

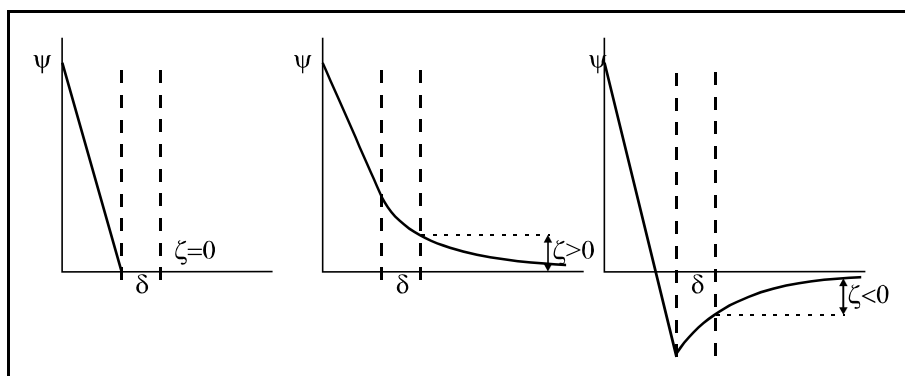
Az elektrokémia területén a kettősrétegek szerkezete alapvető fontosságú elméleti probléma, igen jelentős hatása van például az elektrokémiai reakciók kinetikájának alakulásában. Ezenkívül, mivel a kettősrétegek kialakulása általánosnak tekinthető, sok más jelenség szabályozásában is meghatározó jelentőségű. Például kolloid rendszerek kialakulásában és stabilizációjában alapvető szerepe van a kolloid részecskék körül kialakuló elektromos kettősrétegeknek.

### 8.3. Elektrokinetikus jelenségek

Az elektromos kettősrétegek kialakulását a gyakorlatban is több eljárásnál közvetlenül hasznosíthatjuk. Ezeket összefoglalóan elektrokinetikus jelenségeknek nevezzük. Ehhez a jelenségcsoporthoz az

elektroforézist,  
elektroozmózist, az  
áramlási potenciál és az  
elektroforetikus potenciál  
kialakulását soroljuk.

Az elektrokinetikus  
jelenségek az elektromos  
kettősréteg diffúz részének



8.12 ábra Az elektrokinetikus potenciál,  $\zeta$  kialakulásának értelmezése a kettősréteg szerkezete alapján

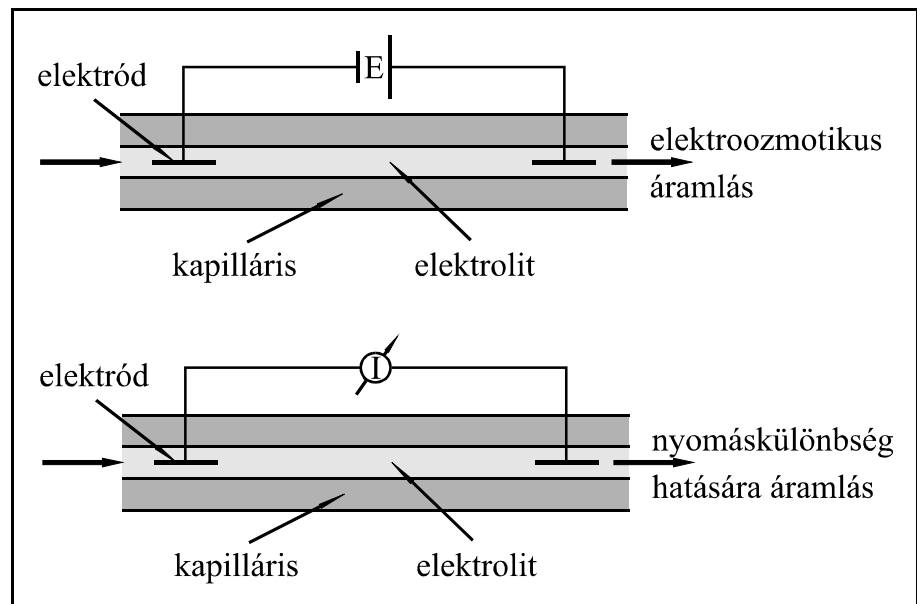
létével kapcsolatosak. Ha az elektromos kettősréteg kialakulásában résztvevő két fázis egymáshoz viszonyítva elmozdul (vagy úgy, hogy a szilárd fázist mozgatjuk a folyadékban, vagy a folyadékot áramoltatjuk), akkor a szilárd fázis egy bizonyos vastagságú folyadékréteget ( $\delta$ ) magával ragad. Ez az ún. hidrodinamikai réteg ugyanolyan relatív sebességgel mozog, mint a szilárd fázis. Ha az elektromos kettősréteg olyan kiterjedésű, hogy vastagsága kisebb, mint amelynél az elmozdulás bekövetkezik, akkor nyilván a két fázis közötti viszonyokat nem befolyásolja az elmozdulás. Ha az elektromos kettősréteg diffúz része mélyen nyúlik az oldatba, akkor az elmozdulás során megváltozik a két fázis között nyugvó állapotban kialakult potenciálkülönbség annak következtében, hogy a diffúz rétegben szakadás történik és ez a szakadás helyének megfelelő ún. zeta ( $\zeta$ ) elektrokinetikus potenciált idéz elő, amely általában 0,1 V alatti értékű. A viszonyokat a

8.12 ábrán szemléltetjük.

Mivel a diffúz réteg töményebb oldatokban kis vastagságú, ezért a zeta potenciál és vele az elektrokinetikus jelenségek is csak nem túl tömény oldatok esetén jelentkeznek. Az elektrokinetikus potenciál nem azonos semmiféle elektródpotenciállal, értéke nemcsak az oldat összetételétől, hanem a fázisok relatív mozgásának sebességétől is függ, és nyilván jelentősen befolyásolják különböző adszorbeált anyagok.

### Elektroozmózis és áramlási potenciál

Elektroozmózisnál folyadék áramlása történik porózus anyagon vagy kapillárison keresztül elektromos tér hatására. Ezt a jelenséget folyadékegyek tisztítására alkalmazzák. Az áramlási áram ill. potenciál fellépte ennek a jelenségnek a fordítottja: amikor egy folyadékot kapillárison,



8.13 ábra Elektroozmózis és áramlási potenciál

vagy porózus anyagon préselünk át, áram folyhat a kapilláris két vége között, ill.

potenciálkülönbség, az ún. áramlási potenciál alakul ki a kapilláris végei között (8.13 ábra).

Mindkét jelenség magyarázata, hogy a kettősréteg diffúz részének töltéstöbblete mozdulhat el az álló fázishoz képest. Ha nyomáskülönbség hatására, akkor a mozgó töltések áramot jelentenek, ha térerő hatására, akkor a mozgó töltések anyagáramlást jelentenek.

### Elektroforézis és elektroforetikus potenciál

Az előző példákban folyadék mozgott álló szilárd fázishoz képest, ezekben pedig nyugvó folyadékban mozgó, szilárd részecskék vannak. Pl. elektroforézisnél koloid méretű részecskék, ill. szuszpendált anyagok vándorlása megy végbe elektromos tér hatására. Elsősorban anyagok tisztítására, szétválasztására alkalmazzák. Az elektroforetikus potenciál pedig akkor jön létre ha folyadékfázisban szuszpendált részecskék mozdulnak el (pl. ülepítéskor). Ezekben az esetekben is a részecskék körül kialakult kettősréteg diffúz részének szakadása okozza, hogy többlettöltéssel rendelkező részecskék alakulnak ki a mozgás során, azaz a térerő mozgathatja, ill. más okból történő mozgásuk során térerőt hoznak létre.



## 9. Töltésátvitel fázishatáron

Az eddig vizsgált jelenségeknél nem szerepelt az a lehetőség, hogy a fázishatáron keresztül elektronátlépés megy végbe. Az olyan elektródot, amelynél a fázishatáron nincs töltésátmenet, ideálisan polarizálható elektródnak nevezzük, mivel a fázishatárra vitt töltés a fázishatáron marad (a fázishatár kondenzátorként töltődik), és ennek megfelelően potenciálváltozást eredményez. (Polarizáció az áram hatására bekövetkező potenciálváltozás. Ezzel ellentétben az ideálisan nempolarizálható elektród, ahol a fázishatárra vitt töltések "átfolyanak" a fázishatáron, tehát a potenciál értéke nem változik, ld. az előző fejezetet a referencia elektródokra vonatkozóan).

A töltésátvitel lehetősége azt eredményezi, hogy a potenciál értékét ez a folyamat is befolyásolja, mivel nem teszi lehetővé elektromos töltés tetszőleges felhalmozódását a fázishatáron. Az töltésátlépés megjelenése egészen új helyzetet teremt tehát, mivel a két fázis között kialakuló egyensúly szempontjából most már az átvitelben résztvevő töltéshordozókat is figyelembe kell venni.

Az elektronvezetők belsejében a töltéshordozók, az elektronok csaknem szabadon mozoghatnak. Fémeknél az elektronsűrűség rendkívül nagy és nem, vagy csak alig szabályozható érték. Még félvezetőknel is elég nagy a töltéshordozók száma, bár kisebb, mint a fémek esetében, s külsőleg szabályozható valamennyire. Az ionvezető fázisban azonban a töltéshordozók száma jóval kisebb, s az oldat koncentrációjának változtatásával könnyen szabályozhatjuk, ennél fogva egy elektronvezető és egy ionvezető fázis között kialakuló elektrokémiai átalakulások egyensúlyának helyzetét az oldat összetétele befolyásolja legjelentősebben. Várható az is, hogy az egyensúlyi állapot beállításának sebességét is érinti a folyadékban levő töltéshordozók száma, elsősorban azáltal, hogy az átlépések gyakoriságára van közvetlen hatással. Nyilvánvaló, hogy a töltésátlépés gyakoriságát a fázishatáron kialakuló potenciálkülönbség változtatásával is szabályozhatjuk.

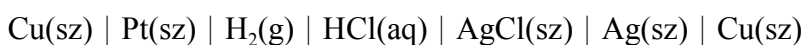
A fázishatáron végbemenő töltésátmenetet illetően két típust célszerű elkülönítenünk. Az egyiknél a reakcióban résztvevő töltéshordozó a töltésátlépést követően vagy azt megelőzően az elektronvezető fázis részeként létezik, mint pl. fém leválasztás, vagy fémoldódás. A másik esetben a töltéshordozó az elektronátlépést megelőzően és azt követően is oldatban marad. Ezeknél az ún. redoxi rendszereknél az elektronvezető fázis csak mint elektronátvivő vesz részt a folyamatban. Mielőtt azonban ezen folyamatok termodinamikai leírásba kezdenénk, néhány alapfogalmat tisztázni kell.

### 9.1 Elektrokémiai cella

A gyakorlatban a különálló fázishatárokat nem tudjuk tanulmányozni, csak ún. elektrokémiai cellákat valósíthatunk meg, amelyekben legalább két elektródot kapcsolunk galvánláncba, s legalább

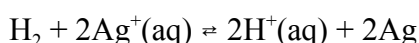
két elektródfolyamat, azaz töltésátvitel történik. Elektródnak nevezzük az elektrolitoldatban merülő elektronvezetőt. Félcellának nevezzük az elektródot és a hozzá tartozó elektrolitot együttesen. Mivel egy fém csak az elektrolittal együtt lesz elektród, időnként, tágabb értelemben elektródnak nevezzük a félcellát is. Ezen belül anódnak nevezzük azt az elektródot, amelyen pozitív áram folyik az elektródról az elektrolitba (oxidáció történik). Katódnak nevezzük azt az elektródot, amelyen 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 galvánelemről (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. Ennek szemléltetésére példaként a sósav vizes oldatából (a HCl koncentrációja  $c$ ), platina-hidrogén elektródból (a hidrogén parciális nyomása  $p$ ) és ezüst - ezüstklorid elektródból álló cellát mutatjuk be, ha a két elektródhoz réz vezeték csatlakozik.



A fázishatárok jelölésre egyetlen függőleges vonalat használunk. Szaggatott függőleges vonallal jelöljük elegyedő folyadékok egymáshoz csatlakozását és kettős szaggatott függőleges vonallal, ha az ilyen csatlakozásnál a diffúziós potenciált kiküszöbölnék tekintjük.

A fenti galvánelemében tehát a



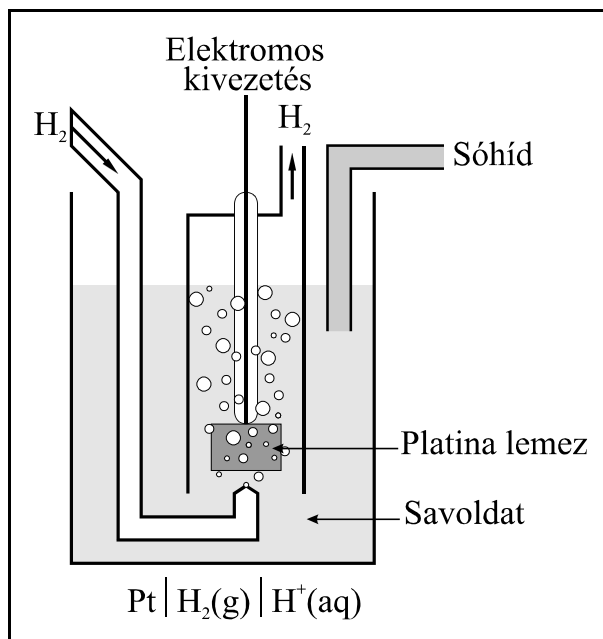
cellareakció játszódik le, és potenciálkülönbség, ún. cellafeszültség mérhető az elektródok között. A galvánelem elektromos potenciálkülönbségét egyezményesen úgy adjuk meg, hogy a celladiagram jobb oldalán feltüntetett elektród és a bal oldalán feltüntetett elektród potenciáljának különbségét képezzük. (Az elektródokhoz azonos minőségű fémes hozzávezetést kell biztosítani.)

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

A cellafeszültséget a galvánelem elektromotoros erejének ( $E_{\text{MF}}$ ) nevezzük, ha a cella mérő áramkörében nem folyik áram, és ugyanakkor 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. A külső áramkör ellenállásának csökkentésével az áram megindulása véges értékű sebességet, és ennek megfelelően eltérést jelent a reverzibilis állapottól. A zérus értékű áram esetén is kialakulhat az érintkező oldatok között diffúziós potenciál, ezért az  $E_{\text{MF}}$  ez

utóbbi is tartalmazhatja.

Ha a galvánlánc diagramjában baloldalon szereplő elektród 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, csupán a referencia elektródnak kell jól definiálnak, célszerűen egyensúlyban levőnek lenni. Ilyen vonatkoztatási elektródként egyezményesen a standard hidrogén elektródot (SHE) választották (9.1 ábra), amelyben a félcellareakció a molekuláris



9.1 ábra SHE elektród vázlat

hidrogén szolvatált protonná történő oxidációja, s potenciálja definíció szerint nulla. Ez tehát azt jelenti, hogy az elektródpotenciál egy olyan galvancia cellafeszültsége, amelyben az összehasonlítási elektród a standard hidrogén elektród.

## 9.2 Töltésátviteli folyamatok termodinamikai jellemzése

A töltésátlépéssel járó reakciók termodinamikai jellemzése során az egyensúlyi állapot leírása mellett az egyensúlyi állapotot befolyásoló tényezőket kell megadnunk.

Tekintsünk ennek bemutatására egy vizsgált fázishatáron lezajló



általános 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, ill. molekulák.

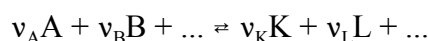
A töltésátvitelre formálisan felírható a reakcióegyensúly szokásos feltétele

$$\left( \frac{\Delta G}{d\xi} \right)_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (9.2)$$

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

$$\sum_i v_i \bar{\mu}_i = 0 \quad (9.3)$$

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. Valójában, amikor egy töltésátviteli folyamatot vizsgálunk, ahogy eddig is említettük, 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 ( $E_{\text{cell}}$ ) rendelhetünk. Ezt ama megfontolás alapján adhatjuk meg, hogy a cellareakciót kísérő szabadentalpia változás, mint izoterm, izobár 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 ( $\Delta G_r$ ) 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:

$$\Delta G_r = \sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (9.4)$$

ahol  $v_i$  és  $\mu_i$  az  $i$ -edik komponens sztöchiometriai száma és a kémiai potenciálja.

$\Delta G_r$  azt a munkát jelenti amit a reakcióelegy változatlan összetétele mellett  $v_i$  anyagmennyiségű reaktánsok  $v_i$  anyagmennyiségű termékekké való átalakulása szolgáltat. Eközben, ha a reakcióban a töltésszámváltozás valamely  $z$ , a reakció során  $zF$  töltésmennyiség átvitele történik valamely állandó potenciálkülönbségnél, azaz az elektromos munka  $-zFE_{\text{cell}}$ . Nyilván a két munka megegyezik, azaz

$$\Delta G_r = -zFE_{\text{cell}} = \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (9.5)$$

vagy másképpen

$$E_{\text{cell}} = \frac{-\sum_i v_i \mu_i^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (9.6)$$

ahol  $E_{\text{cell}}^0$  a cellareakció standard potenciálja, amely

$$E_{cell}^0 = \frac{-\sum_i \nu_i \mu_i^0}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_a \quad (9.7)$$

a cellareakció egyensúlyi állandóját tartalmazza.

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

$$E_{MF} = E_{cell} + E_{diff} \quad (9.8)$$

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

A 9.5 egyenlet ezen túlmenően lehetővé teszi a reakcióhő ( $\Delta H$ ) és az entrópiaváltozás ( $\Delta S$ ) meghatározását is a

$$-zFE_{cell} = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9.9)$$

összefüggés alkalmazása révén, mivel

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = zF\left(\frac{\partial E_{cell}}{\partial T}\right)_p \quad (9.10)$$

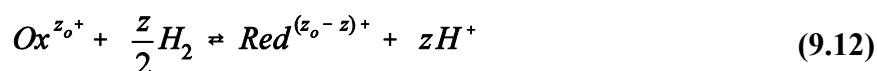
és

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -zFE_{cell} + zFT\left(\frac{\partial E_{cell}}{\partial T}\right)_p \quad (9.11)$$

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

### 9.3 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

$$E_{cell} = \frac{-\left(\mu_{Red}^0 + z\mu_{H^+}^0 - \mu_{Ox}^0 - \frac{z}{2}\mu_{H_2}^0\right)}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{Red} a_{H^+}^z}{a_{Ox} \left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right)^{\frac{z}{2}}} \right) \quad (9.13)$$

Vegyük észre azonban, hogy a standard hidrogén elektródban a  $H^+$  és a  $H_2$  is standard állapotban van, valamint a  $H_2$  standard kémiai potenciálja nulla. Ezenkívül definíció szerint a proton standard kémiai potenciálját is nullának választjuk, ami megfelel annak, hogy az SHE elektródpotenciálja nulla, így

$$E = \frac{-\left(\mu_{Red}^0 - \mu_{Ox}^0\right)}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} = E_{Ox/Red}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \quad (9.14)$$

ahol  $E_{Ox/Red}^0$  az Ox/Red rendszer standard elektródpotenciálja. Vagyis az SHE-t magában foglaló cella cellareakciopotenciálja, az egyensúlyi elektródpotenciál, formálisan csak a vizsgálandó félcella, ill. reakció paramétereitől függ. Így a 9.12 reakció 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 9.15 ugyanaz a félreakció, mint 9.1 volt, de most ennek leírásakor a belső potenciál, ill. egy fázishatár Galvani potenciálja helyében a mérhető elektródpotenciál lépett, az elektronnal kapcsolatos probléma pedig a SHE alkalmazásával eltűnt.

Ha a rendszerünket formálisan ideális viselkedésűnek tekintjük, az aktivitások helyett a koncentrációkat használjuk, akkor

$$E_c = E_c^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i \left( \frac{c_i}{c^0} \right)^{v_i} \quad (9.16)$$

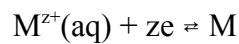
ahol  $E_c$  és  $E_c^0$  a formális elektródpotenciál, ill. a  $c_i = 1$ -hez tartozó formális standardpotenciál.

## 10. Elektrod típusok

Az elektrodok osztályozását a töltésátviteli folyamatban résztvevő anyagok minősége szerint végezzük, illetve az szolgálhat alapként, hogy az elektrodon egyszerű vagy összetett reakció játszódik-e le.

### 10.1 Elsőfajú elektrodok

Elsőfajú elektrodnak nevezzük a saját, jól oldódó sójának oldatába merülő fémelektrodot. (Ilyen pl. a  $\text{CuSO}_4$  oldatba merülő réz.) A félcellareakció



amelynek egyensúlyi elektrodpotenciálja az előzőek alapján

$$E = \frac{\mu_{\text{M}^{z+}}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{M}}} = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{M}}} \quad (10.1)$$

$E^0$  az  $a_i = 1$  értékekhez tartozó standard elektrodpotenciál. Ha a fém tiszta állapotban van, akkor természetesen az aktivitása egységnyi, az elektrodpotenciál kifejezéséből elhagyható. Ha a fém egy másik fémmel képzett ötvözet alkotója, akkor a kémiai potenciálja eltér a tiszta állapótól, a fém aktivitása eltér egytől, és a fenti teljes kifejezést kell alkalmaznunk. Ilyenek pl. az amalgámelektrodok.

### 10.2 Másod- és harmadfajú elektrodok

Az elsőfajú elektrodoktól eltérő sajátságokat tapasztalhatunk, ha a fém olyan oldatba merül, amely ionjának rosszul oldódó sójával telített, valamint egy olyan jól oldódó só tartalmaz, amelynek anionja megegyezik a nehezen oldható só anionjával. Ilyen pl.  $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{AgCl}(\text{aq,cc}), \text{KCl}(\text{aq})$  vagy a  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{aq,cc}), \text{KCl}(\text{aq})$  összetételű ún. ezüst-ezüst-klorid ill. kalomel-elektrod.

Ezekre az ún. másodfajú elektrodokra az jellemző, hogy potenciáljukat a fémmel csapadékot adó anion aktivitása határozza meg, valamint, hogy potenciáljuk kevésbé változik áram hatására, nehezen polarizálhatók.

E két sajátság értelmezése a következőként adható meg. Legyen valamely elsőfajú elektrod, pl.  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  elektrodpotenciálja

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = \frac{\mu_{\text{Ag}^+}^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (10.2)$$

Ha az ezüst oldathoz  $\text{KCl}$ -t adunk,  $\text{AgCl}$  csapadék képződik és az  $\text{Ag}^+$  aktivitása a

$$K = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} \quad (10.3)$$

oldhatósági szorzatnak megfelelően áll be. Ebből

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K}{a_{Cl^-}} = E^0 + \frac{RT \ln K}{F} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (10.4)$$

azaz

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (10.5)$$

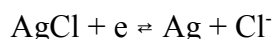
Az elektródpotenciál tehát a  $Cl^-$  aktivitásával változik. Ha az elektródon pl. katódos áramot vezetünk át, akkor a fémionok kiválása (vagy a fém oldódása anódos áram esetén) azt eredményezi, hogy a nehezen oldódó só további oldódása (vagy kiválása) megy végbe mindaddig, míg az oldhatósági szorzatnak megfelelő aktivitás be nem áll. Ennek következtében viszont a potenciál sem változik, tehát az elektród nehezen polarizálható. Ez utóbbi sajátosága folytán a másodfajú elektródokat referencia célokra alkalmazzák a nehezebben kezelhető hidrogénelektrod helyett.

Érdemes megemlíteni, hogy a fenti példában az egyensúlyi elektródpotenciál tulajdonképpen két egyensúlyi folyamat eredőjeként adódott (oldhatósági és töltésátviteli egyensúly). Ha 10.4 egyenletbe  $E^0$  és  $RT \ln K$  helyébe visszairjuk a standard kémiai potenciálokat

$$E = \frac{\mu_{Ag^+}^0}{F} + \frac{-\left(\mu_{Ag^+}^0 + \mu_{Cl^-}^0 - \mu_{AgCl}^0\right)}{F} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad \text{azaz}$$

$$E = \frac{\mu_{AgCl}^0 - \mu_{Cl^-}^0}{F} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (10.6)$$

akkor az egyenlet könnyen észrevehetően a



félcella reakcióhoz tartozó elektródpotenciál leírása, s ez az egyenlet a két egyensúlyi folyamat eredője is. A termodinamikai kezelésmód nem teszi lehetővé, hogy eldöntsük az ezüst vagy az ezüst-klorid a töltésátvitelben szereplő anyag. Mindkét esetben ugyanarra az eredményre jutunk.

Az ún. normálemek másodfajú elektródokból alkotott, pontosan reprodukálható elektromotoros erejű galvánelemek. A csaknem kizárólagosan alkalmazott Weston-féle normálem celladiagramja



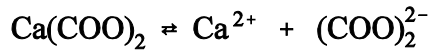
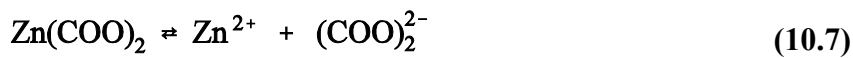
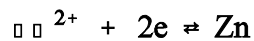
amelynél  $E_{MF} = 1,0183 \text{ V}$ ,  $293,15 \text{ K}$  hőmérsékleten. Mint a celladiagramból látható a normálemnél nincs diffúziós potenciál.

A harmadfajú elektródok két, közös anionú rosszul oldódó sót tartalmaznak, valamint egy jól oldódó sót. Potenciálját a második só kationjának aktivitása szabja meg. Pl.



Zn | Zn(COO)<sub>2</sub>(s), Ca(COO)<sub>2</sub>(s) | Zn(COO)<sub>2</sub>(aq,cc), Ca(COO)<sub>2</sub>(aq,cc), Ca<sup>2+</sup>-só oldat

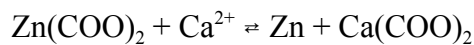
Az elektródpotenciál értékét három egyensúly szabályozza:



amelyek alkalmazásával a Zn<sup>2+</sup> ionok aktivitását kifejezve és behelyettesítve a Zn elektród elektródpotenciáljának kifejezésébe

$$E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{\text{ZnOx}}}{K_{\text{CaOx}}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}} = E^{0'} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}} \quad (10.8)$$

ahol K a megfelelő oldhatósági szorzatot jelöli. Megjegyezzük, hogy itt az elektródpotenciál végső alakja megfelel a fenti három egyensúly eredőjelént felírható

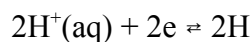
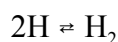


félcellareakciónak. A harmadfajú elektródoknak a nagy aktivitású fémeknél van jelentőségük, melyeknél elsőfajú elektród nem valósítható meg, mint például Ca-nál.

### 10.3. Gázelektródok

Megfelelő körülmények biztosítása mellett nemcsak a fémek, hanem sok más anyag is alkalmas jól definiált elektródpotenciál kialakítására, így többek között néhány gáz is. Az elméletileg legfontosabb gázelektród a hidrogénelektród.

A hidrogénelektródnál platinázott platina merül hidrogénion tartalmú oldatba, amelyet hidrogéngázzal telítettek (ld. 10.1 ábra). A platinán, ill. a platinában a



folyamatok mennek végbe, amelyek egyensúlyi helyzetének gyors beállítását segíti elő a platinázás.

A hidrogénelektród elektródpotenciálja a szokásos  $-zFE = \sum v_i \mu_i$  kifejezésből a bruttó  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$  félcellareakcióra

$$-2FE = \mu_{\text{H}_2}^0 - 2\mu_{\text{H}^+}^0 + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}/p^0}{a_{\text{H}^+}^2} \quad (10.9)$$

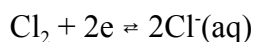
azaz

$$E = \frac{-(\mu_{\text{H}_2}^0 - 2\mu_{\text{H}^+}^0)}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}/p^0}{a_{\text{H}^+}^2} \quad (10.10)$$

Figyelembe véve, hogy a SHE elektródpotenciálja nulla, vagy ami ezzel egyenértékű, hogy a hidrogénion standard kémiai potenciálja nulla, és átrendezve az egyenletet:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{(p_{H_2}/p^0)^{1/2}} \quad (10.11)$$

A klórelektrod elektródpotenciálját a

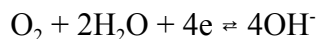


folyamat határozza meg, amelyre az előzőek alapján

$$E = E_{Cl_2/Cl^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{(p_{Cl_2}/p^0)^{1/2}} \quad (10.12)$$

kifejezés adható meg.

Az oxigénelektrod esetében a félcellareakció



amelyre az egyensúlyi elektródpotenciál

$$E = E_{O_2/OH^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{OH^-}}{(p_{O_2}/p^0)^{1/4}} \quad (10.13)$$

kifejezéssel adható meg. Az oxigénelektroddal kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy az elektródfolyamat kialakulása és egyensúlyi helyzetének beállása különböző kinetikai akadályok folytán nem megy végbe olyan könnyen, mint pl. a hidrogénelektrod esetében, ennél fogva a potenciál sem annyira reprodukálható.

## 10.4 Redoxielektrodok

Indifferens elektródon (kémiaiilag nem vesz részt a folyamatban, pl. arany, vagy platina) ún. redoxipotenciál alakul ki, ha olyan oldatba merül, amelyben valamely anyag redukált és oxidált állapotú alakja is oldott állapotban van jelen (pl.  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  vagy hidrokinon/kinon, stb.).

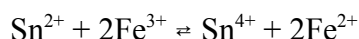
A szokásos módon (ld. 10.12-15 egyenletek) a redoxirendszer egyensúlyi elektródpotenciáljának értékére levezethető

$$E = E_{Ox/Red}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \quad (10.14)$$

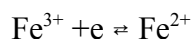
ahol  $E^0$  a standard redoxipotenciál.

A standard redoxipotenciál valamely redoxirendszer oxidáló, ill. redukáló képességének kvantitatív jellemzésére alkalmas. Minél pozitívabb a standard redoxipotenciál, annál erősebben oxidáló, és minél negatívabb, annál erősebben redukáló hatású a redoxirendszer. Az oxidáló, ill. redukálóképesség azonban viszonylagos. Valamely redoxirendszer a nála pozitívabb redoxipotenciálú

rendszereket redukálja, a negatívabbakat oxidálja. Ennek megfelelően a zérus potenciálérték sem jelent semlegességi pontot. Szokásos kémiai viszonyok mellett két redoxi pár kölcsönhatása általában egyetlen fázisban alakul ki, mint például a következő reakció esetén

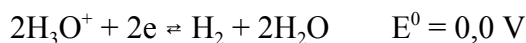


A redoxi párok szétválasztásával két részfolyamat különíthető el

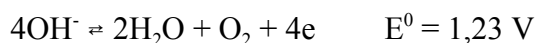


amelyek külön-külön egy-egy redoxi elektródként is működtethetők, és a teljes reakció egy galvánelem cellareakciójaként mehet.

Bár 10.14 szerint elvileg a redoxipotenciál tetszőlegesen változtatható az aktivitásokkal, a redoxipotenciál mégsem lehet tetszőleges értékű. Mindig figyelembe kell venni ugyanis, hogy az anyagokat tartalmazó oldószer is képes redoxi reakcióra. Vizes oldatokban például a víz disszociációjából származó  $\text{H}_3\text{O}^+$  és  $\text{OH}^-$  ionok a



és



redoxirendszerek komponenseinek szerepében maguk is átalakulhatnak. E folyamatokhoz a reaktánsok mennyiségének megfelelően egy hidrogén, ill. egy oxigénelektrod potenciálja rendelhető hozzá. Amennyiben valamely redoxirendszer potenciálja vizes oldatban negatívabb lenne, mint az oldat hidrogénion tartalmához rendelhető 101325 Pa (1atm) nyomású hidrogénelektrod potenciálja, akkor a redoxirendszer hidrogénfejlődés mellett bontja a vizet, nem stabil. Hasonlóan, ha a redoxirendszer potenciálja pozitívabb, mint az 1 atm nyomású oxigénelektrod potenciálja az adott oldatban, akkor oxigénfejlődés mellett bontja a vizet. A hidrogénfejlődés vagy az oxigénfejlődés mindaddig tart, míg a kérdéses redoxirendszer potenciálja egyenlő nem lesz az 1 atm nyomású hidrogén - ill. oxigénelektrod potenciáljával. Ez képezi a vizes oldatok stabilitásának határait.

A hidrogén- és oxigénelektrodok potenciálmeghatározó folyamataival szemben a redoxirendszerek átalakulásai nem minden esetben tartalmazzák reaktánsként a  $\text{H}_3\text{O}^+$  vagy az  $\text{OH}^-$  iont (ilyen pl. a  $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  folyamat), az ilyen redoxirendszerek potenciálja nem függ a pH-tól. Ennek következtében a pH-val változtathatjuk a redoxirendszer és a gázelektrodok közötti potenciálkülönbséget és a redoxirendszer stabilitását is. Ennek következménye az a tapasztalat, hogy az oxidálószer általában savas, a redukálószer lúgos oldatban állandóak.

## 10.5 Összetett elektródok

### 10.5.1 Keverékelektródok

Igen gyakran tapasztalható, hogy az elektródon több párhuzamosan végbemenő folyamat egyidejű kialakulása határozza meg az eredő potenciált. Az ilyen elektródok az ún. keverékelektródok, amelyek mind fémelektródok, mind redoxi rendszerek esetén létrejöhetnek.

Egy keverékelektród csak akkor lehet egyensúlyban az oldattal, ha a különböző minőségű részei azonos potenciálúak az oldattal szemben. Ha az elektród pl. két fém (pl. cink és kadmium) durva mechanikus keveréke, akkor egyensúly esetén mindkét fémnek ugyanaz az elektródpotenciálja, tehát

$$E_{Cd}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Cd^{2+}} = E_{Zn}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Zn^{2+}} \quad (10.15)$$

mivel  $E_{Cd}^0 = -0,4$  V és  $E_{Zn}^0 = -0,76$  V, így pl. 298 K-en és egyensúly esetén  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}] = 10^{-12,4}$ . Tehát a  $[Zn^{2+}]$  jelentős változása csak elenyésző változást idéz elő a  $Cd^{2+}$  koncentrációban. Az egyensúlynak megfelelő koncentrációviszony akkor is kialakul, ha az oldat kezdetben már tartalmazott  $Zn^{2+}$  és  $Cd^{2+}$  ionokat. Ekkor a  $Cd^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cd + Zn^{2+}$  folyamat megy végbe a szükséges koncentrációarány kialakulásáig, és ezzel gyakorlatilag csak a  $Zn^{2+}$  ionok maradnak az oldatban.

### 10.5.2 A változó vegyértékű fémek standard potenciáljai

Különböző vegyértékű ionos állapotban oldható fémek standardpotenciáljának értéke sajátos kérdés vet fel. Ha az oldatban a fém különböző vegyértékű ionjai vannak jelen, akkor egy semleges elektróddal redoxipotenciál mérhető, amelynek értéke az ionok koncentrációjától függ. Ha ebbe az oldatba a saját fémet merítjük (amelynek potenciálja viszont külön az egyik és külön a másik ionnal készített oldatban jól definiált érték), akkor három eltérő potenciál alakulna ki. A három potenciállal kapcsolatban elsősorban arra kell válaszolnunk, hogy milyen lesz standard értékük sorrendje.

Tételezzük fel, hogy a kétféle ionos állapotban az ionok töltése  $z_1$  és  $z_2$  ( $z_1 < z_2$ ), és a standardpotenciálok  $E_1^0$ ,  $E_2^0$ ,  $E_{2/1}^0$ . Egy mól  $z_2$  töltésű iont többféle úton vihetünk reverzibilisen oldatba. Pl.:

**a.** a  $z_2$  töltésű ionok egységnyi aktivitású oldatába merülő fémet  $E_2^0$  potenciálon  $z_2F$  töltés átvitelével oldjuk, miközben természetesen  $z_2FE_2^0$  munkát végezzük.

**b.** a  $z_1$  töltésű ionok egységnyi aktivitású oldatában  $z_1F$  töltés  $E_1^0$  potenciálon történő átvitelével oldunk egy mól fémet, miközben  $z_1FE_1^0$  munkát végzünk, majd ezt követően ezt az egy mól  $z_1$  töltésű iont  $E_{2/1}^0$  potenciálon  $z_2$  töltésűvé oxidáljuk, amikor további  $(z_2 - z_1)FE_{2/1}^0$  munkát végezzük.

Mivel a két úton azonos kezdeti állapotból azonos végállapotba jutunk, ezért

$$z_2FE_2^0 = z_1FE_1^0 + (z_2 - z_1)FE_{2/1}^0 \quad (10.16)$$

amelyből

$$E_2^0 = \frac{z_1 E_1^0 + (z_2 - z_1) E_{2/1}^0}{z_2} \quad (10.17)$$

A 10.17 az ún. Luther szabály, amely szerint a legmagasabb oxidációs állapot  $E_2^0$  standardpotenciálja mindig a legalacsonyabb oxidációs állapot,  $E_1^0$  és a két ion közötti átmenet,  $E_{2/1}^0$  standardpotenciáljának értéke között van. ( $E_2^0$  a töltésszámváltozással súlyozott átlagértéke  $E_1^0$  és  $E_{2/1}^0$  értékeknek).

Két eset különíthető el:

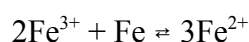
I.  $E_1^0 < E_2^0 < E_{2/1}^0$ , amelyre példaként a vas szolgálhat, mivel

$$\begin{aligned} E_{Fe^{2+}/Fe}^0 &= -0,440V \\ E_{Fe^{3+}/Fe}^0 &= -0,036V \\ E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 &= +0,771V \end{aligned}$$

A potenciál sorrendből következően a



galvánláncban a  $Fe^{2+}$  ionok képződése játszódik le tehát a

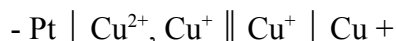


szinproporcionálódási reakció megy végbe.

II.  $E_1^0 > E_2^0 > E_{2/1}^0$  sorrenddel a réz esetében találkozhatunk

$$\begin{aligned} E_{Cu^+/Cu}^0 &= +0,520V \\ E_{Cu^{2+}/Cu}^0 &= +0,340V \\ E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 &= +0,170V \end{aligned}$$

A potenciál sorrendnek megfelelően



galvánecellában a



diszproporcionálódási reakció megy végbe. Az I. és II. esetek egyensúlyi helyzetében az  $EMF = 0$ , és így az összetétel kiszámítható.

## 11. Potenciálfajták

Az eddigi tárgyalásaink a töltésátviteli folyamatokról teljesen általánosak voltak, nem korlátozódtak semmiféle különleges körülményre. Nyilván ugyanúgy érvényesek közönséges vizes oldatokban, mint bármi másban. Addig nincs is velük semmi gond, amíg ugyanazon oldatok esetén kívánjuk összehasonlítani elektródjainkat, de jelentős problémát okoz eltérő oldatok alkalmazása.

### 11.1 Elektródpotenciálok nemvizes oldatokban

Az oldószer megváltoztatásával a potenciálmeghatározó folyamat reaktánsainak solvatációját változtatjuk meg, ez befolyásolja a folyamat energetikáját, egyensúlyi állapotát, így elektródpotenciálját is. Ez a hatás azonban többé-kevésbé minden elektródot érint, ezért a méréseknél csak az oldószercsere okozta potenciálváltozások különbségét észleljük. A különböző oldószerekben meghatározott elektródpotenciál értékek összehasonlítása így kétséges eredményre vezethet. Az összehasonlítás csak akkor lenne megbízható, ha

1. lenne egy olyan referencia elektród, amelynek a potenciálja nem változna az oldószerral, vagy
2. mindig ugyanolyan referencia elektróddal szemben mérnénk a potenciált.

Az első lehetőség szerint a megoldás tehát egy olyan referencia elektród lenne, amelynek működése nem érzékeny az oldószere, pl. ionja nem, vagy csak igen kis mértékben hat kölcsön, azaz solvatálódik az egyes oldószerekben.

A különböző ionok solvatációját tekintve már láttuk, hogy az oldószer relatív permittivitása mellett az ion töltése és sugara befolyásolja jelentősen a solvatációs kölcsönhatásokat. Egyik közelítésként tehát a solvatáció csökkentésére kis töltésű és nagy méretű ionokkal működő elektródot kell választanunk. Nyilvánvaló, hogy a hidrogénelektrod ilyen szempontból teljesen alkalmatlan, mivel a proton solvatációja nagymértékben változik. Pl. a vízhez viszonyítva acetonitrilben, hangyasavban és metanolban kevésbé, ammóniában és hidrazinban erősebben solvatált, a hidrogénelektrod standardpotenciálja az előbbieken pozitívabb, az utóbbiakban negatívabb, mint a vízben (acetonitrilben így erősebb oxidáló, ammóniában erősebb redukáló hatású, mint vízben). A kívánt viszonyokat leginkább a rubídiumelektrod közelíti meg ionjának mérete folytán, s egy ideig ez is szolgált a különböző oldószerekben mért elektródpotenciálok vonatkoztatási alapjaként.

Újabbban ún. szendvicsvegyületek redoxi reakcióját javasolják ilyen célra, mivel ennek sajátosságai változnak legkevésbé az oldószercserénél. A szendvicsbe befogott fém ill. fémion környezete, energetikai helyzete ugyanis a szendvicsmolekulákkal meghatározott, s alig hat rá, hogy milyen az oldószer ezen kívül. Ilyen, általánosan használható vegyület pl. a ferrocén és a kuprocén, azaz a vas-

diciklopentadién és a réz-diciklopentadién, valamint ezek származékai.

Még szerencse, hogy ez az út járható, mert az elektródpotenciálok összehasonlításának 2. lehetősége, amely ránézésre a legkézenfekvőbb, komoly elméleti problémákat hordoz. Ugyanis, ha a nemvizes oldatban működő elektród potenciálját pl. egy vizes oldatban levő vonatkoztatási elektróddal szemben mérnénk, a két folyadék csatlakoztatásakor (pl. membrán, agar-agar-híd, stb., segítségével a keveredés elkerülésére) újabb fázishatár(oka)t hoznánk létre a mérőkörben és ezzel esetlegesen újabb, és szintén ismeretlen potenciál(oka)t is.

## 11.2 Folyadékhatár-potenciál

A fázishatárok leírásakor már említettük, hogy fázisok érintkezésekor az elektromos kettősréteg kialakulása általános jelenség, így minden fázishatáron kialakulhat potenciálkülönbség, amelyet általában fázishatárpotenciálnak nevezünk. Különböző folyadékok érintkezésénél szintén tapasztalható potenciálkülönbség, az ún. folyadék-határpotenciál. Ez az elektródpotenciálokhoz hasonlóan egyensúlyi potenciál és az egymással érintkező folyadékokban beálló megoszlási egyensúly következménye.

Ha megoszlási egyensúlyban levő két folyadékkal azonos elektródot alakítunk ki, akkor az ezek között mérhető elektromotoros erő zérus lesz, hiszen a teljes rendszer egyensúlyban van, azaz

$$E_{MF} = E_1 + E_{foly} - E_2 = 0 \quad (11.1)$$

ezért

$$E_{foly} = E_2 - E_1 = E_2^0 - E_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (11.2)$$

ahol  $E_1^0$  és  $E_2^0$  a standard elektródpotenciál a két oldószerben,  $a_1$  és  $a_2$  a potenciálmeghatározó folyamat ionjainak aktivitása a két oldószerben a megoszlási egyensúly beálltakor. Egyetlen folyadékhatár potenciált kísérleti úton nem tudunk meghatározni, hasonlóan az elektródpotenciálhoz, itt is csak több fázishatár-potenciál különbsége mérhető.

## 11.3 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 kb. 10 mV nagyságrendig terjedő potenciálkülönbség jön létre. Ez a

potenciálkülönbség a diffúziós potenciál, nem egyensúlyi jellegű, mint a folyadékhatár potenciálok általában, hanem transzport jelenségekkel összefüggő állapot következménye. Általában nehezen reprodukálható és megjelenése nem kívánatos, zavaró. Meghatározása legkönnyebben koncentrációs elemeknél lehetséges, ahogy azt később látni fogjuk.

## 11.4 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 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 mól  $z$  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 mól kationt viszünk oldatba az  $a_1$  aktivitású oldalon, akkor ezzel egyidejűleg 1 mól 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 mól anyagmennyiség, azaz  $zF$  töltés átvitelénél  $(1-t_a)$  kation megy a hígabb oldatból a töményebbe és  $t_a$  anion a töményebb oldatból a hígabba. 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. Az ozmotikus úton végzett munka a két ionra együttesen (tehát miközben  $t_a$  anyagmennyiségű anion és kation átmegy a magasabb  $\mu_2$  kémiai potenciálú térfélből a  $\mu_1$  kémiai potenciálú térrészbe

$$A = 2t_a(\mu_1 - \mu_2) = -2t_a RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (11.3)$$



Mivel ez egyenlő az elektromos úton végzett munkával, ezért

$$-zFE_{MF} = -2t_a RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (11.4)$$

és az elektromotoros erő

$$E_{MF} = 2t_a \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (11.5)$$

A cellareakció potenciálját az egyensúlyi elektródpotenciálok különbségéként is megadhatjuk

$$E_{cell} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_2 - \left( E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_1 \right) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (11.6)$$

A cellareakció potenciáljának értéke az aktivitások arányával változik, s a standard elektródpotenciáltól nem függ.

A kétféle módon, 11.5 és 11.6 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 11.6 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.

$$E_{MF} = E_{cell} + E_{diff} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} + E_{diff} \quad (11.7)$$

A diffúziós potenciálra a 11.5 és 11.7 egyenletekből a következő kifejezés vezethető le

$$E_{diff} = (2t_a - 1) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{2t_a - 1}{2t_a} E_{MF} \quad (11.8)$$

Átviteles elemnél tehát  $t_a$  ismeretében és  $E_{MF}$  mérésével  $E_{diff}$  meghatározható.

Koncentrációs elemet állíthatunk össze úgy is, hogy közös elektrolitoldatba változtatható összetételű anyagból készült elektródokat helyezünk. Ilyen lehet pl. valamely gázelektrod, amelynél a gáz nyomása változtatható, de ilyen lehet az amalgám elektrod, amelynél az elektronvezető összetétele szabályozható.

Külön kell foglalkoznunk a koncentrációs elemek működésével kapcsolatos energetikai vonatkozásokkal. A koncentrációs elem működésénél végső soron nincs kémiai átalakulás, tehát a folyamat hajtóereje sem kémiai eredetű. Az oldatok koncentrációjának kiegyenlítődése során a nagyobb koncentrációjú oldatban levő oldott anyag expanziója megy végbe, amely teljesen analóg a gázok hasonló expanziójához. Izoterm feltételek mellett és ideális elegynél ez csakis a környezet termikus energiájának rovására történhet. A Gibbs-Helmholtz egyenlet alkalmazásával

$$\Delta G = -zFE_{cell} = \Delta H - zFT \frac{dE_{cell}}{dT} \quad (11.9)$$

ha az oldat hígítási hője zérus, azaz  $\Delta H=0$ , könnyen belátható, hogy

$$E_{cell} = A \cdot T \quad (11.10)$$

ahol A valamely integrációs állandó. Tehát koncentrációs elemeknél a cellareakció potenciálja lineárisan változik a hőmérséklettel.

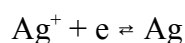
#### 11.4.1 Koncentrációs elemek alkalmazása

A koncentrációs elem segítségével több fizikai-kémiai mennyiség meghatározása lehetséges. Példaként szolgáljon a következő néhány lehetőség.

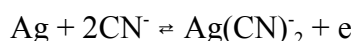
1. Komplexképződés és sóoldódás egyensúlyi viszonyainak tanulmányozása kényelmesen oldható meg koncentrációs elemekben. Például az



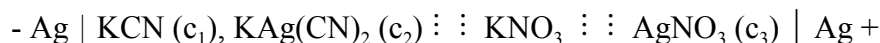
komplexképződési reakció felbontható két töltésátviteli részfolyamatra



és



amelyek egy-egy elektródon könnyen kialakíthatók és galvánláncban kapcsolhatók.



Ebben a cellában  $E_{cell}$  értéke a cellareakció alapján szokásosan felírva

$$-zFE_{cell} = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (11.11)$$

Figyelembe véve, hogy  $\sum \nu_i \mu_i^0 = -RT \ln K$ , ahol K a cellareakció egyensúlyi állandója, és megfelelően híg oldatokkal dolgozva, ahol az aktivitások helyettesíthetők a koncentrációkkal

$$E_{cell} = \frac{RT}{F} \left( \ln K - \ln \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] (c^0)^2}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} \right) \quad (11.12)$$

Az ionkoncentrációk ismeretében és  $E_{cell}$  meghatározásával ( $E_{MF}$  mérésén keresztül) K kiszámítható (mellesleg  $K=5 \times 10^{22}$ ). Hasonló módon alkalmazhatjuk a koncentrációs elemeket a nehezen oldódó sók oldhatósági szorzatának meghatározására is.

2. További alkalmazási területet jelent az ionok vegyértékének meghatározása, amelyet annak figyelembevételével végezhetünk el, hogy az átvitel nélküli elemeknél pl. egy nagyságrend eltérés az aktivitások között

$$E_{cell} = \frac{RT}{zF} \ln 10 \quad (11.13)$$

értékű potenciálkülönbséget szolgáltat, amelyből  $z$  meghatározható.

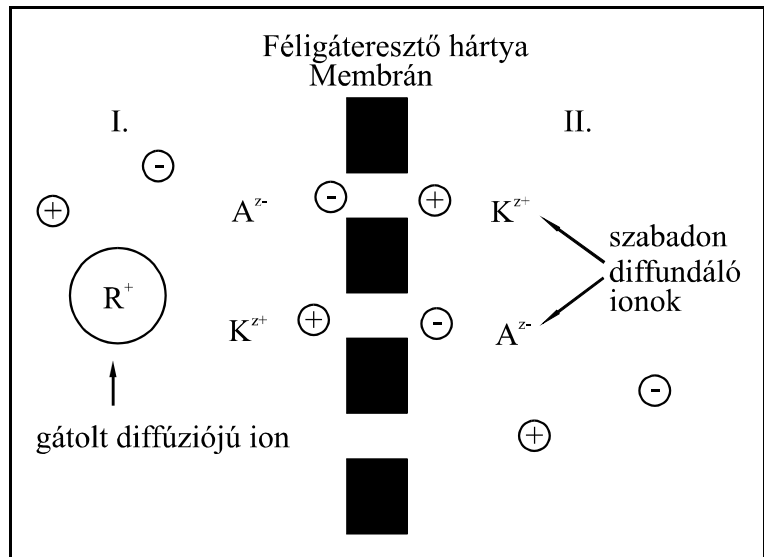
3.A közepes aktivitási együttható meghatározása ismert koncentrációjú oldatra szintén egyszerűen oldható meg az előző elvek alapján, mivel

$$E_{cell} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{y_2 c_2}{y_1 c_1} \quad (11.14)$$

és ha  $y_1$ ,  $c_1$  és  $c_2$  ismert (pl.  $y_1 \approx 1$ ), akkor  $y_2$  kiszámítható.

### 11.5 Membránpotenciálok, membránegyensúlyok

Membránegyensúlynak (Donnan egyensúlynak) nevezzük egy membrán két oldalán levő kétféle elektrolitoldat ioneloszlásának egyensúlyi helyzetét akkor, ha az ionok különböző mértékben képesek átjutni a membránon. Ennek következtében az ionkoncentrációk még egyensúlyi helyzetben sem lesznek egyenlők a membrán két oldalán, s így a membrán két oldala között potenciálkülönbség, ún. membránpotenciál jön létre.



11.1 ábra Membránegyensúly

A membrán két oldalán kialakuló helyzetet a 11.1 ábra szemlélteti. Az azonos oldószerrel készített I. és II. oldat  $A^{z-}$  és  $K^{z+}$  szolvatált ionja, valamint az oldószer molekulái szabadon áthaladnak a membránon, míg a nagyobb méretű  $R^+$  kation nem tud átjutni rajta. A megoszlásban résztvevő ionok elektrokémiai potenciálja egyensúly esetén a két térrészben egyenlő

$$\bar{\mu}_{i,1} = \bar{\mu}_{i,2} \quad (11.15)$$

azaz

$$\mu_i^0 + RT \ln a_{i,1} + z_i F \varphi_1 = \mu_i^0 + RT \ln a_{i,2} + z_i F \varphi_2 \quad (11.16)$$

Átrendezve következik, hogy a két oldatoldal ionaktivitásainak viszonya

$$\left( \frac{a_{i,2}}{a_{i,1}} \right)^{1/z_i} = \lambda = \text{állandó} \quad (11.17)$$

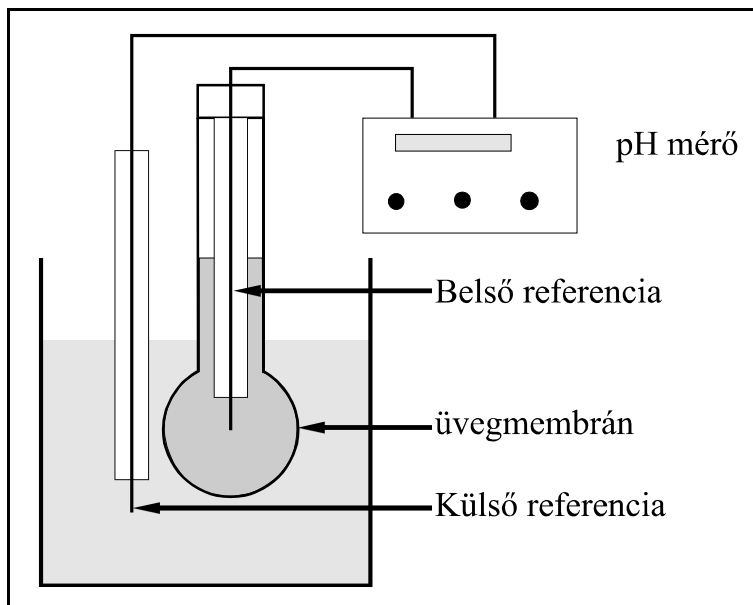
ahol  $\lambda$  a Donnan-féle megoszlási hányados. 11.17 figyelembevételével a membrán két oldala között

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{RT}{F} \ln \lambda \quad (11.18)$$

potenciálkülönbség van. Ez megegyezik egy olyan átvitel nélküli koncentrációs elem elektromotoros erejével, amelyet a membrán két oldalán levő elektrolit oldatokkal készítenénk el.

### 11.5.1 Ionszelektív elektródok

Az ionszelektív elektródok kialakítását a membránjelenségek teszik lehetővé. Az ionszelektív elektród olyan membrán, amelyben ionok megkötésére alkalmas helyek vannak. A megkötött



11.2 ábra Egyszerű üvegelektrod

ionok töltését a membrán ellentétes előjelű saját ionjai kompenzálják. A membrán különböző mértékben képes az oldat ionjainak megkötésére és célszerűen úgy van kialakítva, hogy bizonyos iont szelektíven szorbeáljon. A membrán potenciálját az határozza meg, hogy milyen a szelektíven kötött ion koncentrációja a membránban (ill. aktivitása az oldatban). Általában a szokásos logaritmikus kapcsolattal írhatjuk le a potenciál és az ionaktivitás kapcsolatát. A részletesebb elemzéstől itt eltekintünk.

A gyakorlatban alkalmazott membránelektrodoknál a membrán egy szigetelőből készült cső zárólemeze. A csőben elhelyezett elektrolitoldatban egy másodfajú elektród van. Az így kialakított elektródot helyezik a vizsgálandó oldatba, amelybe egy másik másodfajú elektródot helyeznek a galvánlanc zárásához. A belső és a külső elektródok kivezetései között mérik az elektromotoros erőt, amely tehát magában foglalja az adott ion aktivitásával arányosan változó membránpotenciált is.

### 11.5.2 Az üvegelektrod

A vizes oldatok hidrogénion aktivitásának mérésére leggyakrabban alkalmazott eszköz az üvegelektrod. Ez egy vékonyfalú üveggömb, amelyben egy másodfajú elektród van elhelyezve (11.2 ábra). Az üveggömböt egy különálló, szintén másodfajú elektróddal a mérendő aktivitású oldatba helyezve jól definiált, és az oldat hidrogénionaktivitásával változó potenciálkülönbség alakul ki. A galvánlanc, amely így létrejön



A potenciálkülönbség kialakulása az üvegmembrán két oldala között arra vezethető vissza, hogy a hidratálódott üveg felületén az üveg  $\text{Na}^+$  ionjai részben, az aktivitástól függő mértékben  $\text{H}_3\text{O}^+$  ionokra cserélődnek ki, egyfajta megoszlási egyensúly jön létre.

Az üvegelektrod potenciálja lineárisan változik a hidrogénionaktivitás logaritmusával, azaz a pH-val, azonban erősebben lúgos oldatokban eltérés mutatkozik a linearitástól. Ennek megfelelően üvegelektroddal általában  $1 < \text{pH} < 9$  intervallumban mérhetünk, speciális Li-üveggel a lúgos oldatra vonatkozó határ 12-ig terjeszthető ki. Üvegelektroddal történő méréshez megfelelően nagy bemenő ellenállású feszültségmérő berendezés alkalmazására van szükség ( $R_b > 10^{12} \Omega$ ) az üvegréteg nagy ellenállása miatt.

## 12. Elektrokémiai folyamatok kinetikája; sebesség és aktiválás

Az elektrokémiai reakciók közös jellemzője a fázishatáron bekövetkező irányított elektronátlépés, amely lejátszódhat az elektronvezetőből az ionvezető fázisba, ha az utóbbi elektronfelvételre alkalmas részecskéket tartalmaz, és ellenkező irányba is, ha az ionvezető valamely komponense elektronleadásra képes. Az első esetben redukció (katódos folyamat), a másodikban oxidáció (anódos folyamat) valósul meg. Az elektronátlépést megfelelő kísérleti berendezésben áramként észlelhetjük.

Elektronfelvétel vagy elektronleadás külön-külön, egyedül nem játszódhat le ellenkező irányú töltésátvitel nélkül. Ha mindkét folyamat ugyanazon fázishatáron megy végbe, mint pl. a korróziónál, akkor nem tapasztalunk eredő áramot, bár elektrokémiai átalakulás történik. Általában azonban két különböző fázishatár az ellentétes irányú töltésátvitel helye.

A reakcióban résztvevő anyagok mindkét fázisból származhatnak és a termékek mindkét fázisba juthatnak. Ennek megfelelően megkülönböztethetünk fázisátalakulással vagy fázisátalakulás nélkül végbemenő elektrokémiai reakciókat. Fázisátmenettel jár pl. az anódos fémoldódás, a katódos fémleválasztás, fázisátmenet nélkül megy végbe pl. a szerves vegyületek elektrokémiai átalakítása vagy általában a redoxi reakciók. E jelenségek közös, mindkét csoportnál döntő szerepet betöltő vonása a fázishatáron végbemenő irányított töltésátvitel.

Az elektrokémiai folyamatok vagy energiatermelésre, és ezen keresztül munkavégzésre használhatjuk, vagy mint kémiai reakciót újabb anyagok előállítására hasznosítjuk. E kétféle lehetőség szükségszerűen eltérő vonásokat juttat érvényre. Munkavégzésre csak olyan átalakulás alkalmazható, amelyben a reakciószabadentalpia negatív, anyagtermelésre viszont pozitív szabadentalpiájú folyamat is alkalmazható a külső kényszert jelentő elektrolízis révén. Mindkét folyamat azonban csak lehetőség, amíg nem biztosítunk olyan feltételeket, hogy a reakciók véges sebességgel végbe is menjenek, azaz a folyamatok megvalósításához ezek kinetikai jellemzői is lényegesek. Ebben a fejezetben ezeket tekintjük át.

### 12.1 A töltésátviteli folyamat sebessége

Az elektrokémiai reakciók sebességét a homogén reakciók kinetikájában megszokott koncentrációváltozás sebessége helyett az egységnyi felületre vonatkoztatott anyagmennyiségváltozással jellemezzük, azaz

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{v_i A} \frac{dn_i}{dt} \quad (12.1)$$

kifejezéssel definiálhatjuk, ahol  $n_i$  az átalakulásban résztvevő  $i$ -edik anyag mennyisége,  $v_i$  a sztöchiometriai száma és  $A$  a reakció számára rendelkezésre álló elektródfelület. Ez a sebesség a szokásos módon függ az anyagok  $c_i$  koncentrációjától

$$v = k \prod_i c_i^{\beta_i} \quad (12.2)$$

ahol a  $\beta_i$  részrendek összege adja a reakció bruttó rendjét. A  $k$  reakciósebességi állandó közönséges reakcióknál csak a hőmérséklet függvénye, míg az elektrokémiai reakciókban az elektródpotenciáltól is függhet.

Az elektrokémiai reakciók közös jellemzője, hogy bennük az anyagátalakulást töltésáramlás, azaz áram kíséri (okozza), ezért a sebességet célszerű a hozzákapcsolódó áram segítségével kifejezni. Ha az elektród  $A$  felületén áthaladó  $I$  áram valamely  $t$  idő alatt a Faraday törvénynek megfelelően

$$n = \frac{It}{zF} \quad (12.3)$$

anyag átalakulását eredményezi, ahol  $zF$  egy mól anyag átalakításához szükséges töltés, akkor a sebességet a  $dn_i/dt=I/zF$  helyettesítésével

$$v = \frac{I}{v_i z F A} = \frac{j}{v_i z F} \quad (12.4)$$

egyenlettel is megadhatjuk, illetve az áramsűrűséget tekintve

$$j = v_i z F v \quad (12.5)$$

kapcsolat adható meg. Az áramsűrűség és a reakciósebesség közötti egyértelmű kapcsolat miatt az elektrokémiában szokásos a reakciósebesség helyett az áramsűrűséget használni a folyamatok kinetikai leírásában. 12.3-5 egyenletek alapján, ha az áramtermelésben több reakció is részt vesz, akkor az egyidejűleg végbemenő átalakulások összege képezi az áramsűrűség kísérleti értékét. Az áramot tehát csak akkor alkalmazhatjuk valamely elektrokémiai átalakulás sebességének jellemzésére, ha meggyőződünk az áramkihasználás szintjéről.

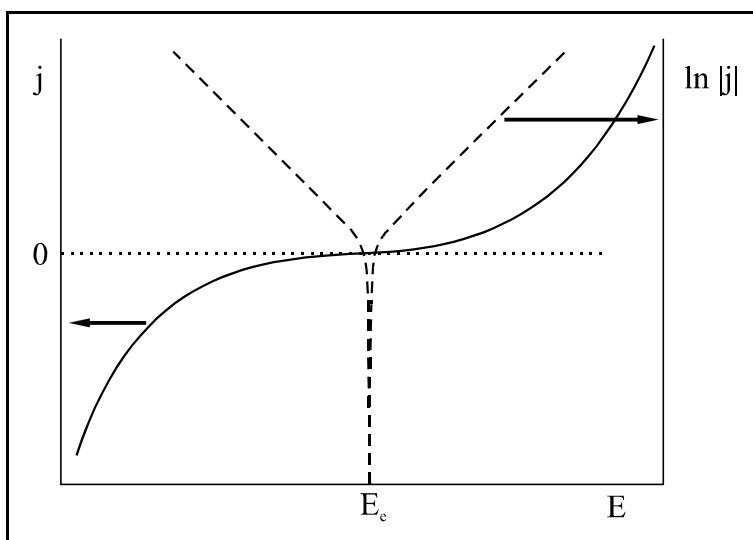
Az elektrokémiai fázishatáron átfolyó áram irányát az áram előjelével jelezzük. Az előjel alapja az a konvenció, amely szerint a pozitív töltések áramlása a pozitív áram. Ezzel ekvivalens folyamat a fémoldódás (általában az oxidáció), és ellentétes irányú átalakulás a fémkiválasztás (vagy általában a redukció). Ezért pozitív előjelű az anódos és negatív előjelű a katódos áram. Mindazonáltal, ha máskülönben egyértelmű az irányítottság, szokásos az áramsűrűség abszolút értékeivel dolgozni.

## 12.2 Egyszerű töltésátvitel aktiválási energiájának változása a potenciállal

Egyszerű töltésátviteli átalakulásnak nevezzük azt az elektrokémiai reakciót, amelynél csak töltésátviteli folyamat megy végbe, és amelynél a reaktáns, illetve a termék mennyiségének alakulását nem befolyásolja más folyamat (pl. kémiai reakció, diffúzió, stb.), azaz a reakciót az  $\text{Ox} + ze \rightleftharpoons \text{Red}$  bruttó folyamattal jellemezhetjük, amelyben Ox (oxidált állapot) és Red (redukált állapot) semleges vagy elektromos töltéssel rendelkező részecske is lehet.

Tapasztalati tény, hogy az ilyen átalakulás sebessége exponenciálisan változik a potenciállal (12.1 ábra), sőt az elektródpotenciál értékének változtatásával az áram irányát is befolyásolhatjuk.

A potenciál sebességbefolyásoló hatása abban keresendő, hogy ez a reakció aktiválási energiáját változtatja meg. Vizsgáljuk meg ezt a jelenséget közelebbről.



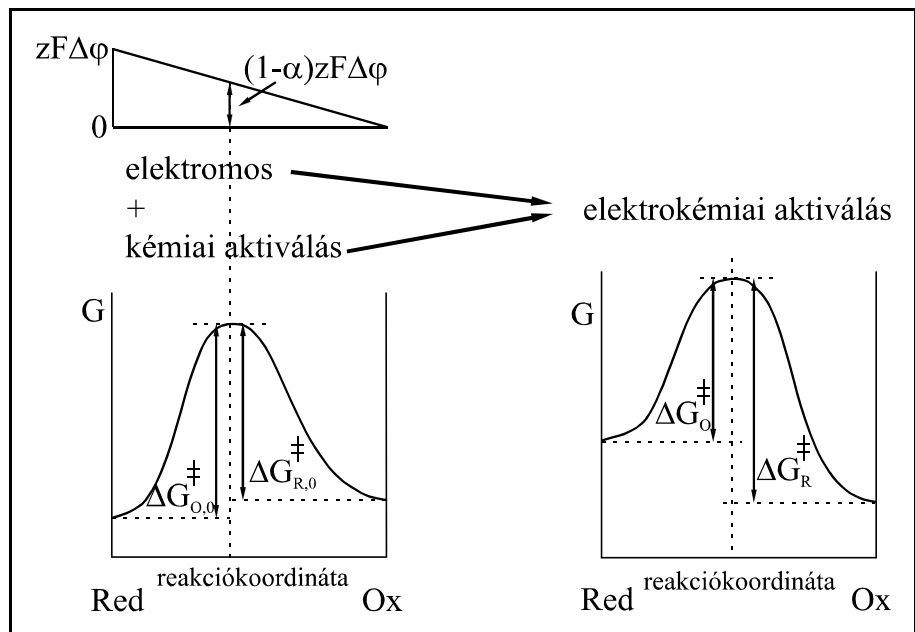
12.1 ábra Töltésátvitel sebességének változása az elektródpotenciállal

Fázisok összeillesztésekor az elektromos kettősréteg igen rövid idő alatt kialakul a fázishatáron, és a töltésátvitel csak ezen keresztül valósulhat meg. Ha a kettősréteg és annak elektromos tere nem létezne, akkor a folyamat egyszerű kémiai átalakulásként menne végbe, a reakció sebességét csak a szokásos kémiai tényezők szabályoznák. A fázishatáron kialakuló elektromos tér, potenciálkülönbség azonban új helyzetet teremt, amennyiben ez a töltött részecskék potenciális energiáját módosítja. Mivel a reakció során  $zF$  töltés megy át az egyik fázisból a másikba valamely  $\Delta\phi$  fázishatár-potenciál esetén, egy  $zF\Delta\phi$  elektromos munkavégzést is figyelembe kell venni a reakció során. Az elektrokémiai folyamat aktiválási energiája ennek megfelelően két részből tevődik össze. Az egyik az elektromos erőteremtől független "kémiai", a másik az elektromos erőteremtől származó "elektromos" komponens.

Tekintsünk egy egyszerű töltésátviteli lépést. A folyamat aktiválási sajátosságai a 12.2 ábrán láthatók. A kettősréteg kialakulása azzal a következménnyel jár, hogy az Ox és a Red állapot közötti töltésátmenet változó potenciálú elektromos erőterben jön létre, ezért az elektromos erőter által biztosított potenciális energia hozzáadódik az átalakulást kísérő és jellemző energiaváltozáshoz.



A 12.2 ábra bal oldala alsó részén látható egy fiktív energiaprofil a reakciókoordináta mentén, az Ox/Red átalakulás kémiai részeként. Egy ilyen átalakulás lehet pl. a katódos fémleválás, ahol Ox a szolvatált fémion az oldatban, Red a fém az elektronvezető fázisban, s a reakciókoordináta egyszerűen a fémfelülettől



12.2 ábra Elektrokémiai aktiválási szabadentalpia

mért távolság. Ekkor pl. Ox kezdeti helyzete a külső Helmholtz sík, míg Red-é a fémfelület. Erre a "kémiai" aktiválásra szuperponálódik az elektromos tag, amely a két állapot, (Ox + ze) és a Red rendszerek potenciális energiájának változása a reakciókoordinátával (a fémleválás példájában ez alakilag követi a potenciálváltozást a Helmholtz rétegben). Ez nem szükségszerűen lineáris kapcsolat, csupán az egyszerűség kedvéért vettük annak. Leglényegesebb eleme, hogy mekkora az értéke az aktivált állapotban, mennyivel járul hozzá az aktiválási szabadentalpiához. A kiindulási és a végállapot közötti  $zF\Delta\varphi$  elektromos potenciális energiakülönbség csak egy része, ami itt megjelenik, s szokásosan ezt  $(1-\alpha)$ -val jelöljük, ahol az  $\alpha$  arányossági tényezőt átlépési faktornak hívjuk. Szimmetrikus energiaprofilok esetén láthatóan ennek értéke 0,5, s gyakorlatilag is sok esetben közel van ehhez.

Az fázis-határpotenciál és az elektrokémiai aktiválási energia kapcsolatát ezek szerint a következő módon írhatjuk le. Ha  $\Delta G_{r,0}^{\ddagger}$  a tiszta "kémiai" aktiválás szabadentalpiája a redukciós folyamatunkra és  $\Delta G_r^{\ddagger}$  az eredő aktiválási szabadentalpia, akkor a katódos reakciónál

$$\Delta G_r^{\ddagger} = \Delta G_{r,0}^{\ddagger} + (1 - \alpha)zF\Delta\varphi \quad (12.6)$$

hasonlóan az anódos reakciónál

$$\Delta G_o^{\ddagger} = \Delta G_{o,0}^{\ddagger} - zF\Delta\varphi + (1 - \alpha)zF\Delta\varphi = \Delta G_{o,0}^{\ddagger} - \alpha zF\Delta\varphi \quad (12.7)$$

Ennek megfelelően, ha a katódos folyamat áramsűrűsége (elsőrendű folyamat és az előjel konvenciónak megfelelően negatív)

$$j_r = -k_r'' c_{Ox} \quad (12.8)$$

ahol a sebességi állandó az aktiválási elmélet szerint és az előzőek alapján felírható

$$k_r'' = k_r' \exp\left(-\frac{\Delta G_r^\ddagger}{RT}\right) = k_r' \exp\left(-\frac{\Delta G_{r,0}^\ddagger + (1-\alpha)zF\Delta\varphi}{RT}\right) \text{ azaz}$$

$$k_r'' = k_r \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF\Delta\varphi}{RT}\right) \quad (12.9)$$

így a katódos áramsűrűség

$$j_r = -k_r c_{Ox} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF\Delta\varphi}{RT}\right) \quad (12.10)$$

Az anódos folyamatra teljesen analóg módon

$$j_o = k_o c_{Red} \exp\left(\frac{\alpha z F \Delta \varphi}{RT}\right) \quad (12.11)$$

12.10 és 12.11-ben tehát  $k_r$  és  $k_o$  sebességi állandók a reakciósebesség nem potenciáltól való függését képviselik. Ezek az egyenletek kiemelik, hogy az egyszerű töltésátviteli reakciók sebességei a fázishatárpotenciállal exponenciálisan változnak.

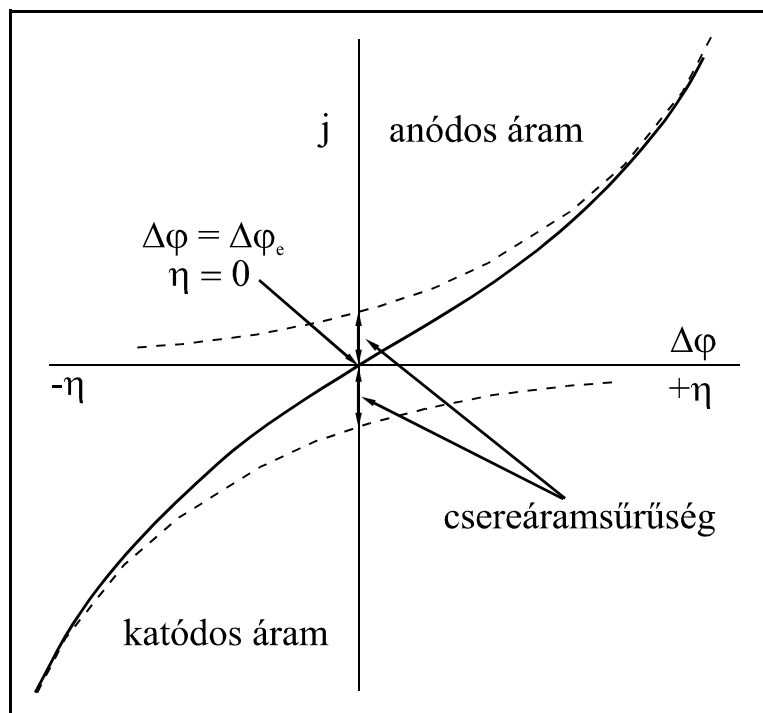
### 12.3 Csereáramsűrűség és túlfeszültség

A fázishatárpotenciál változtatásával az elektródfolyamat sebességét tág határok között is igen kényelmesen szabályozhatjuk. Az egyszerű töltésátviteli folyamatnál a potenciál változtatásával az egyik irányú folyamat sebességének növelése esetén a másik folyamat sebességét csökkentjük, és fordítva

(12.3 ábra). Adott potenciálértéknél az eredő áramsűrűség

$$j = j_o + j_r = k_o c_{Red} \exp\left(\frac{\alpha z F \Delta \varphi}{RT}\right) - k_r c_{Ox} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF\Delta\varphi}{RT}\right) \quad (12.12)$$

Könnyen belátható, hogy  $\Delta\varphi$ -t olyan  $\Delta\varphi_e$  értékre is állíthatjuk, amelynél  $j=0$ . Ekkor  $j_o = -j_r = j^0$ , ahol  $j^0$



12.3 ábra Polarizációs görbe az egyensúly környezetében

az ún. csereáramsűrűség.  $\Delta\phi_e$  esetén a töltésátviteli reakció tehát egyensúlyi helyzetben van, Ox redukciója és Red oxidációja egyenlő sebességgel megy végbe, s ez a sebesség a  $j^0$  csereáramsűrűség. Mivel mindkét átalakulás ugyanazon a fázishatáron játszódik le, az elektródon külső áram nem tapasztalható,  $j = 0$ .

Az áram irányát és értékét tehát  $\Delta\phi_e$  értéktől való eltérés szabja meg, ezért célszerű egy olyan új potenciálskálát bevezetnünk, amelyet a töltésátviteli reakciók sebessége és a potenciál közötti kapcsolat jellemzésére alkalmazunk. Definiáljuk az egyensúlyi fázishatárpotenciáltól való eltérés mértékét

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e \quad (12.13)$$

alakban, ahol  $\eta$  az ún. aktiválási túlfeszültség. Ennek segítségével

$$j = k_o c_{Red} \exp\left(\frac{\alpha z F (\Delta\phi_e + \eta)}{RT}\right) - k_r c_{Ox} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F (\Delta\phi_e + \eta)}{RT}\right) \quad (12.14)$$

illetve

$$j = j^0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (12.15)$$

ahol a koncentrációval változó  $j^0$  csereáram a  $\Delta\phi_e$  értékhez tartozó áramsűrűség

$$j^0 = k_o c_{Red} \exp\left(\frac{\alpha z F \Delta\phi_e}{RT}\right) = k_r c_{Ox} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \Delta\phi_e}{RT}\right) \quad (12.16)$$

A 12.15 egyenletet, amely az áramsűrűség túlfeszültség kapcsolatát írja le Butler-Volmer egyenletnek hívjuk. Ezt  $j$ - $\eta$  koordináták szerint ábrázolva a 12.3 ábrán levő görbét kapjuk, ha  $\alpha=0,5$ .

Az áram-potenciál összefüggés  $\eta$  nulla körüli értékeinél lineáris, amely a 12.15 egyenletből akkor tűnik ki, ha sorbafejtett alakjának első tagjait tartjuk meg

$$j = j^0 \left( 1 + \frac{\alpha z F \eta}{RT} - 1 + \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right) = j^0 \frac{z F}{RT} \eta \quad (12.17)$$

Az

$$\frac{\eta}{j} = \frac{RT}{z F j^0} \quad (12.18)$$

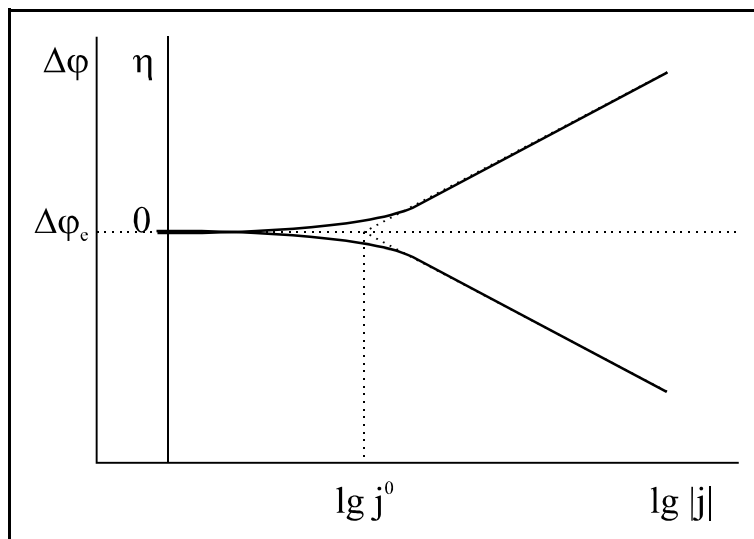
hányadost a reakció polarizációs ellenállásának nevezzük. (Polarizáció az áram hatására történő potenciálváltozás.)

Nagy túlfeszültségek esetén a bruttó áramsűrűségkifejezés valamely tagja elhanyagolhatóvá válik, s az áramsűrűség-túlfeszültség függvény exponenciális kapcsolattal írható le. Akár a nettó katódos folyamatra, akár az anódos folyamatra vonatkoztatva felírható ekkor transzformált alakban (ún. Tafel-féle egyenlet)

$$\eta = a + b \log|j| \quad (12.19)$$

Ez a forma kényelmes módja  $j^0$  meghatározásának, mint az a 12.4 ábrából látható.

Az eddigi fejtegetések során az elektrokémiai folyamat sebességét a fázishatárpotenciállal kötöttük össze, annak ellenére, hogy ennek kísérleti meghatározása nem lehetséges. Így nyilvánvaló, hogy a  $\Delta\varphi$ -t tartalmazó egyenleteink közvetlenül nem hasznosíthatók. Meg kell jegyeznünk azonban, hogy az elektródpotenciáloknál tárgyalt indokok alapján itt sincs szükségünk a fázishatárpotenciálok



12.4 ábra A csereáramsűrűség és a Tafel ábrázolás

abszolút értékeire. A Butler-Volmer egyenlet már jól mutatja, hogy az áramot egy egyensúlyi értéktől való eltérés határozza meg, amely viszont már meghatározható egy olyan vonatkoztatási elektród segítségével, amely áram hatására nem változtatja a potenciálját, azaz nem polarizálható. Ekkor ugyanis az elektródpotenciál változása a vizsgálandó fázis-határpotenciál változásával egyenlő. Így formailag a fenti egyenletek bármelyikét lehet alkalmazni a fázishatárpotenciálok helyett elektródpotenciálokat helyettesítve, észben tartva természetesen, hogy ezek abszolút értékének nem, de változásuknak valós jelentése van.

Az elektródfolyamatok sebessége és az elektródpotenciál közötti kapcsolat értelmezésénél még figyelemmel kell lennünk az elektromos kettősréteg szerkezetére is. A fázisok közötti Galvani potenciálkülönbség ( $\Delta\varphi$ ) ugyanis általánosan nemcsak a reakciózónának tekinthető külső Helmholtz síkig tart, hanem, főleg hígabb oldatokban, a diffúz kettősrétegben kialakuló potenciál értékét is tartalmazza. Az elektrokémiai átalakulások sebességi kifejezéseiben azonban csak a reakciózóna kezdetétől kell figyelembe vennünk a potenciál változását, és a diffúz réteghez tartozó értéktől el kell tekintenünk. A diffúz rétegből származó  $\Delta\psi$  -t korrekcióként le kell vonnunk, így a sebességi kifejezés pl. anódos folyamatra

$$j_o = j^0 \exp \frac{\alpha z F (\Delta\varphi - \Delta\psi)}{RT} \quad (12.20)$$

Az eddig látott esetben a folyamat aktiválási sajátosságai okozták az egyensúlyi potenciáltól való eltérést, a túlfeszültséget;  $j$  áramsűrűség biztosításához  $\eta$  túlfeszültséggel kellett az elektródpotenciál értékét megváltoztatni. A túlfeszültséget ilyen esetben aktiválási túlfeszültségnek nevezzük. Túlfeszültséget egyéb tényezők is létrehozhatnak, amelyek egy elektrokémiai folyamat  $j$  sebességű lefolyásának valamilyen gátját képezik. A továbbiakban erre látunk majd néhány példát. A

túlfeszültség nem mindig káros jelenség. Bizonyos esetekben nagyipari folyamatok megvalósítására is ez ad lehetőséget (pl. klóralkáli elektrolízis).

## 12.4 Töltésátviteli reakciók rendje

A reakció sebessége változik a reaktáns koncentrációval a töltésátviteli reakciónál is. A hatást kifejező reakciórend

$$\beta_i = \left( \frac{\partial \log j}{\partial \log c_i} \right)_{E, T, c_{j \neq i}} \quad (12.21)$$

ahol  $E$  a referenciaelektróddal szemben mért potenciál, és a többi mennyiség a szokásos értelmű. A reakciórend meghatározásánál az elektródpotenciált, és nem a túlfeszültséget kell állandó értéken tartani, mivel az egyensúlyi potenciál értéke (amelytől a túlfeszültséget mérjük) szintén változik a reaktáns koncentrációjával. Könnyen belátható, hogy amennyiben a túlfeszültséget tartjuk állandó értéken, akkor

$$\left( \frac{\partial \log j}{\partial \log c_i} \right)_{\eta, T, c_{j \neq i}} = \beta_i + \frac{\alpha z F}{RT} \left( \frac{\partial E_e}{\partial \log c_i} \right)_{c_{j \neq i}} \quad (12.22)$$

egyenlet jobboldalának második tagjával nagyobb (vagy kisebb) értéket kapunk a helyes  $\beta_i$  értéknél.

## 12.5 Az elektrokémiai átalakulások aktiválási energiája

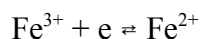
Az elektrokémiai reakciók sebessége a szokásos kémiai átalakulásokhoz hasonlóan változik a hőmérséklettel is. Az elektrokémiai átalakulások sebességét azonban csak valamely referenciaelektróddal szemben mért potenciál függvényében adhatjuk meg. Ennek az a következménye, hogy a hőmérsékletváltozás a referenciaelektrod potenciáljának változását is okozza. Ez utóbbi értékét önmagában nem ismerjük, és így az elektrokémiai folyamatok aktiválási energiájaként csak ún. látszólagos aktiválási energiát tudunk kísérletileg meghatározni.

Elvileg lehetséges az, hogy a KHS potenciáljának ismeretében, ennek állandó értéke mellett, vagy ennek zérus értékre történő átszámításával ún. valódi aktiválási energiát számoljunk ki. A gyakorlatban azonban erre csak egy-két próbálkozás történt.

## 12.6 Egyszerű töltésátvitel során lejátszódó elemi jelenségek értelmezése

Az egyetlen elektron átvitelét tartalmazó reakció, mint például a következő elektrokémiai

átalakulás



nem egyetlen történés, hanem több részfolyamat együttes következménye, amelyek a következő csoportokba foglalhatók:

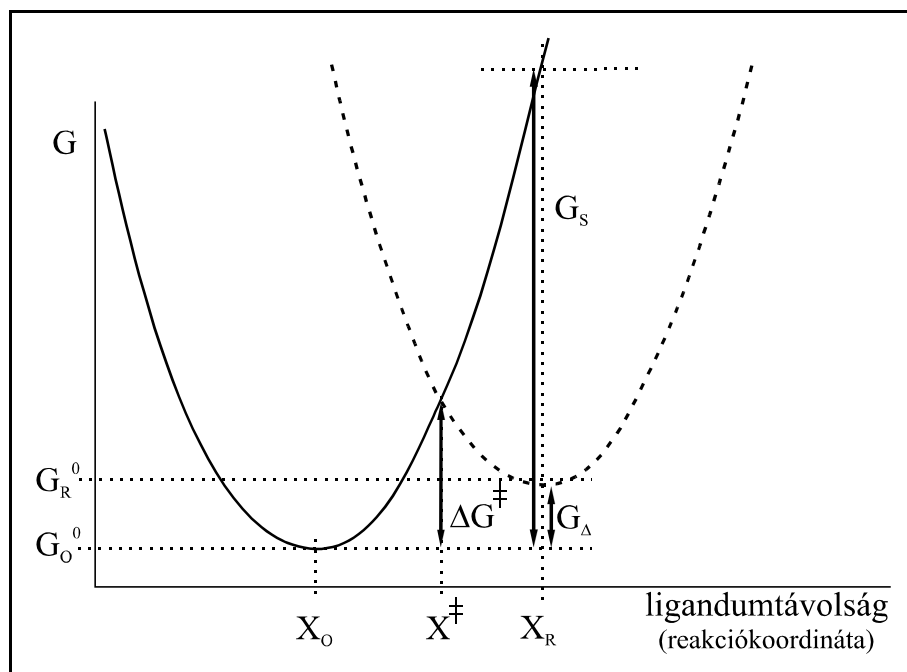
- a. a reaktáns diffúziója az elektródhoz
- b. az ionatmoszféra átrendeződése az átmeneti állapot kialakulásához
- c. az oldószer orientációjának változása az átmeneti állapot kialakulásához
- d. az ion-ligandum távolság változása
- e. elektronátlépés

Az előbb felsorolt lépések megkülönböztetésének szükségességét az egyes történések időtartama jelzi, amelyek különböző úton számolt valószínű értékei a következők:

- b.  $10^{-8}$  s az ionatmoszféra összeomlása
- c.  $10^{-11}$  s az oldószermolekulák rotációja
- d.  $10^{-14}$  s az atommagok rezgőmozgásának egy periódusa
- e.  $10^{-16}$  s az elektronátlépés időtartama.

Az időtartamok alapján állíthatjuk, hogy az elektronátlépés ideje alatt az atomok nem mozdulnak el (Franck-Condon elv), "befagyott" állapotban vannak. Tapasztalati tény viszont, hogy az elektronátlépést nem kíséri sugárzás, tehát az elektronátlépés azonos energiájú szintek között valósul meg, ún. "alagút-hatás" révén, és az átlépés távolsága 1 nm is lehet. Az alagút-hatás esetén az elektron nem gerjesztődik a klasszikus aktiválás által előírt potenciális energiára, hanem a megfelelő helyzetben levő, azonos energiájú másik részecskéhez tartozó pályára lép. Mivel az atommagok egymáshoz viszonyított mozgása sokkal lassabb, ezért az elmozdulásuk bekövetkezéséig a két atomi rendszer között "rezonál" az elektron. Mivel az elektronátlépés igen gyorsan játszódik le az azonos energiájú helyek között, ezért nem lehet sebességmeghatározó. Ilyen szerepet az azonos energiájú szintek kialakulásánál kell keresnünk, ami közönséges rendszereknél elsősorban a solvatációval kapcsolatos energiaváltozást jelenti. Levics és Dogonadze szerint a döntő esemény a solvátburok energiájának véletlenszerű változása energiafluktuációk hatására. A ligandummolekulák közeledése és távolodása egy ion körül befolyásolja annak potenciális energiáját. Az energiafluktuáció hatására statisztikusan előáll egy olyan állapot, amelyben a solvatált ion energiája megegyezik a töltésátvitel eredményeként létrejövő ion energiájával, s ebben az aktivált állapotban megtörténhet az elektroncsere.

A viszonyok könnyen beláthatók pl. a 12.5 ábra alapján, az egyszerűség kedvéért egy tisztán harmonikus rezgőmozgást végző, azaz a ligandumtávolsággal parabolikusan változó potenciális energiájú rendszert vizsgálva. A bal oldali állapot pl. megfelelhet a szolvatált  $\text{Fe}^{3+}$  ion energiájának a szolvátburok



12.5 ábra A szolvatáció és az aktiválás kapcsolata

vastagsága függvényében, míg a másik a  $\text{Fe}^{2+}$ -é.  $X_O$  és  $X_R$  az egyensúlyi szolvátburok vastagságot reprezentálhatja, a  $G^0$ -ok a megfelelő szabadentalpia minimumokat. Az aktiválási folyamat tehát a szolvátburok olyan mértékű deformációja ( $X^‡$  vastagsággal), amely a  $\text{Fe}^{3+}$  és a  $\text{Fe}^{2+}$  szolvátburok közötti átmenetet jelenti. Az aktiválási szabadentalpia,  $\Delta G^‡$ , azonos meredekségű parabolákat feltételezve megadható, mint a reaktáns és a termék szabadentalpiakülönbsége ( $G_\Delta$ ), és a szolvatációs szabadentalpia-különbség elektronátmenet nélkül ( $G_S$ ) függvénye. Ehhez vegyük figyelembe, hogy a két szabadentalpia függvény felírható, mint parabolák

$$\begin{aligned} G_O &= a(X - X_O)^2 + G_O^0 \\ G_R &= a(X - X_R)^2 + G_R^0 \end{aligned} \quad (12.23)$$

Az aktivált állapotban nyilvánvalóan a két függvény megegyezik, azaz

$$G_O(X^‡) = G_R(X^‡) \quad (12.24)$$

Továbbá az ábrából láthatóan

$$\begin{aligned} G_R^0 - G_O^0 &= G_\Delta \\ a(X_R - X_O)^2 &= G_S \end{aligned} \quad (12.25)$$

A redukció aktiválási szabadentalpiája, azaz

$$\Delta G^‡ = a(X^‡ - X_O)^2 \quad (12.26)$$

tehát könnyen beláthatóan kifejezhető, mint

$$\Delta G^‡ = \frac{(G_\Delta + G_S)^2}{4G_S} \quad (12.27)$$

Ha ez a redukciós töltésátlépés aktiválási szabadentalpiája, akkor a töltésátlépés sebességi állandója, ill. maga a redukciós áramsűrűség felírható, mint

$$j_r = k_r c_O = k_r' c_O \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = k_r' c_O \exp\left(-\frac{(G_\Delta + G_S)^2}{4G_S RT}\right) \quad (12.28)$$

Mivel a reakciónál csak  $G_\Delta$  változik a potenciállal, ezért

$$\frac{\partial \ln j_r}{\partial E} = -\frac{2(G_\Delta + G_S)}{4G_S RT} \frac{\partial G_\Delta}{\partial E} = -\frac{zF}{RT} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{G_\Delta}{G_S}\right) \quad (12.29)$$

A formális kinetikai levezetésnél az áramsűrűséget egy empirikus faktorial, az átlépési tényezővel ( $\alpha$ ) kapcsoljuk a potenciálhoz. 12.10-ből

$$\frac{\partial \ln j_r}{\partial E} = -\frac{zF}{RT} (1 - \alpha) \quad (12.30)$$

Az utóbbi két egyenletből látható, hogy

$$\begin{aligned} (1 - \alpha) &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{G_\Delta}{G_S}\right) \\ \alpha &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{G_\Delta}{G_S}\right) \end{aligned} \quad (12.31)$$

(Nyilvánvalóan ugyanez a kapcsolat adódik, ha az anódos folyamat aktiválását írjuk fel, s kapcsoljuk össze  $\alpha$ -val). A formálisan bevezetett átlépési tényező, vagy néha szimmetriafaktornak is nevezett  $\alpha$  fizikailag tehát a szolvátburok átrendeződésével kapcsolható össze. Sok esetben  $G_\Delta \ll G_S$ , s a 12.31 összefüggésből kitűnik, hogy  $\alpha$  értéke ekkor 1/2. A legtöbb reakciónál valóban ez mérhető. Ha  $G_\Delta \approx G_S$ , akkor  $\alpha \approx 0$ , ill. ha  $G_\Delta \approx -G_S$ , akkor  $\alpha \approx 1$ , mint extrém esetek. Ezek a változatok tulajdonképpen az átmeneti állapot teljesen a redukált vagy teljesen az oxidált forma felé csúszását jelentik.

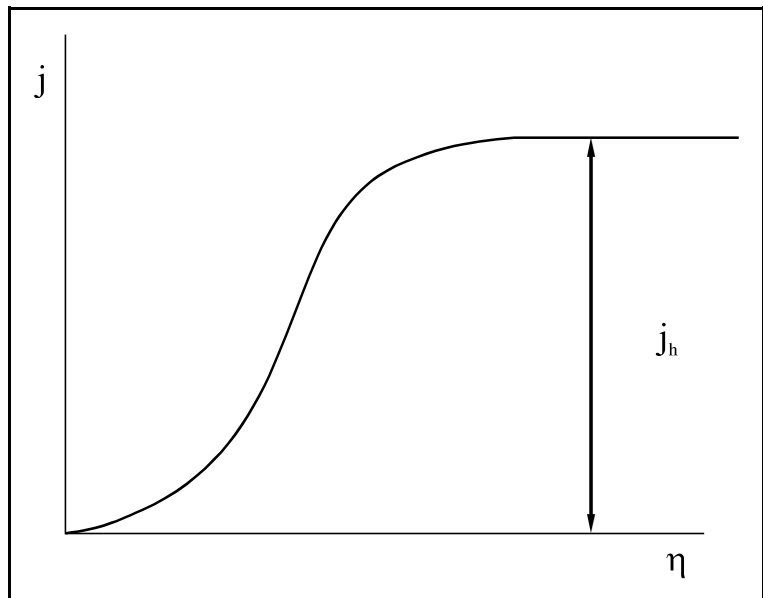


## 13. Elektrokémiai kinetika; összetett folyamatok

### 13.1 Transzportjelenségek hatása a sebességre; diffúzió

Az elektrokémiai folyamatok gyakori kísérő jelensége, hogy a reakcióban résztvevő anyagok transzportja kisebb sebességű, mint a töltésátvitel. Ennek következményeként az elektród felületén az oldat belsejéhez viszonyítva eltérő koncentrációviszonyok alakulnak ki. Amennyiben pl. a reaktáns transzportja kisebb sebességű, mint a töltésátvitel, akkor az elektródfolyamat során a koncentrációja csökken a felületnél, és határesetben nulla is lehet.

A transzportjelenségek hatását egyértelműen jelzi az, hogy ilyen esetekben a potenciál változtatásával az áram egy bizonyos érték fölé nem növekszik, hanem ún. határáram alakul ki, amely az elektród vagy az oldat mozgatásával növekszik (13.1 ábra). A transzportfolyamat sebességmeghatározó szerepe igen gyakran hátrányos, mivel nem teszi lehetővé a maximálisan elérhető reakciósebesség kialakulását, más esetekben viszont, pl. analitikai



13.1 ábra Diffúziós határáram

alkalmazáskor kifejezetten előnyös, mivel az oldatban levő reagáló anyag mennyiségére enged következtetni.

Az elektrokémiai folyamatok során a transzportjelenségek közül a diffúzió és a konvekció tölt be fontos szerepet. (A migrációt könnyű kiküszöbölni nagy feleslegű, inert, ún. vezetősó alkalmazásával, amely a reaktánsok átviteli számát olyan kicsire állítja, hogy azok gyakorlatilag nem vesznek részt az áramvezetésben.) A diffúzió és a konvekció sokszor nehezen különíthető el egymástól, mivel a diffúziót kiváltó koncentrációkülönbség egyúttal sűrűségkülönbséget is jelent, a sűrűségeltérés pedig konvekció kialakulására vezet. A továbbiakban először a diffúzió hatását írjuk le egyszerűbb kísérleti feltételeknél.

#### 13.1.1 A felületi koncentráció változása az idővel

Az általános diffúzióegyenlet, Fick II. törvénye alapján

$$D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_t = \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x \quad (13.1)$$

azaz a koncentráció helytől és időtől való függése egy másodrendű parciális differenciálegyenlettel írható le. (Az egyenlet igazából akkor alkalmazható ebben az alakban, ha a diffúzió csak egy térirányban történik, ún. félvégtelen diffúzióról van szó. Az egyszerűség kedvéért tételezzük fel ezt.) Ennek általános megoldása nem ismert, de speciális esetekben megoldható. A három deriválás miatt három feltétel definiálhatja az egyenlet megoldását, s ezeket kiindulási, ill. peremfeltételeknek hívjuk.

Vizsgáljuk meg azt a problémát, hogy hogyan változnak egy töltésátviteli folyamatban résztvevő komponensek felületi koncentrációi, ha valamely időpillanattól kezdve állandó,  $j$  áramsűrűséggel reagálnak az elektródfelületen. Azaz

A(oldat)  $\rightarrow$  A (felület) **Diffúzió**

A(felület) +  $ze \rightarrow$  B(felület) **Töltésátlépés**

B(felület)  $\rightarrow$  B(oldat) **Diffúzió**

folyamatban hogyan változik  $c_A(x=0)$  és  $c_B(x=0)$ .

Az ún. kiindulási feltétel az áram bekapcsolásának pillanatára,  $t=0$ -ra vonatkozó helyzetet írja le

$$c_A(t=0, x) = c_A^0 \quad \text{és} \quad c_B(t=0, x) = c_B^0 \quad (13.2)$$

azaz mindkét komponensre az áram bekapcsolásakor bármely helyen azonos a koncentráció. Nyilván ez a B anyagra lehet nulla is.

Az ún. peremfeltételek a helykoordináta két végleténél írják le a helyzetet. Az egyik szerint távol a reakciózónától, a felülettől, a koncentráció nem változik időben

$$c_A(t, x \rightarrow \infty) = c_A^0 \quad \text{és} \quad c_B(t, x \rightarrow \infty) = c_B^0 \quad (13.3)$$

azaz a reakciócella elég nagy méretű, hogy távol a felülettől elhanyagolható legyen a reakció hatása. A második peremfeltétel a felületen alkalmazható, amely szerint a felületen átmenő anyagfluxust az áram okozza, vagyis a diffúziós anyagfluxus az elektród A felületén (Fick I. törvénye)

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad (13.4)$$

és a  $j$  áramsűrűségnek megfelelő

$$\frac{dn}{A dt} = \frac{j}{zF} \quad (13.5)$$

anyagfluxus összege nulla kell, hogy legyen. Így a második peremfeltétel

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \frac{j}{zFD} \quad (13.6)$$

Ezek alkalmazásával 13.1 megoldható, s (csupán illusztrációként, helyettesítéssel ellenőrizhetően) az általános megoldás az A anyag koncentrációjára

$$c_A(t,x) = c_A^0 - \frac{2j}{zF\sqrt{\pi D}} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) + \frac{j}{zFD} x \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (13.7)$$

ahol  $\operatorname{erfc}$  az ún. hibafüggvény (erf) komplementese

$$\operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-u^2} du \quad (13.8)$$

A felületi koncentrációk  $x=0$  helyettesítéssel kaphatók

$$c_A(t,x=0) = c_A^0 - \frac{2j}{zF\sqrt{\pi D}} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \quad (13.9)$$

$$c_B(t,x=0) = c_B^0 + \frac{2j}{zF\sqrt{\pi D}} \sqrt{\frac{t}{\pi D}}$$

Tehát a reaktáns mennyisége a felületen az idő négyzetgyökével arányosan csökken, a termék mennyisége növekszik. Ha bevezetjük a

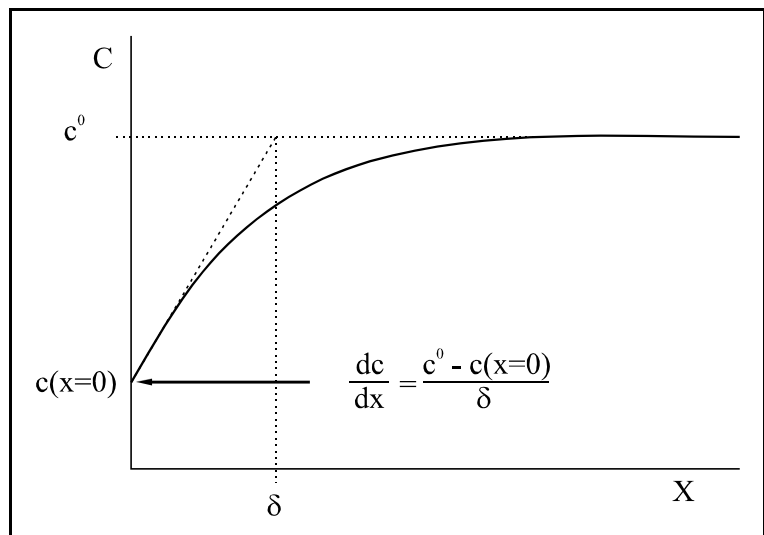
$$P = \frac{2j}{zF\sqrt{\pi D}} \sqrt{\frac{1}{\pi D}} \quad (13.10)$$

jelölést, 13.9 helyett írhatjuk általánosan, hogy

$$c(t,x=0) = c^0 \pm Pt^{1/2} \quad (13.11)$$

Ez az ún. Sand-féle egyenlet, ahol a + jel A-ra, a - B-re vonatkozik.

A 13.7 általános egyenletből láthatóan a koncentráció valamely exponenciális eloszlásban változik az elektród felületétől mért távolság függvényében. Nagyon sokszor erre a függésre nem is vagyunk kíváncsiak, csupán a felületi állapotokra, pl. a fenti felületi koncentrációkra, ill. a diffúziós fluxus értékére a felületen. Emiatt, a tényleges helyzetet jelentősen leegyszerűsítő, de hasznos fogalmat



13.2 ábra A Nernst féle diffúziós réteg

vezetünk be, az ún. Nernst féle diffúziós rétegvastagságot. Eszerint a tényleges diffúziós réteget helyettesítjük egy olyan  $\delta$  vastagságú réteggel, amelyben a koncentrációváltozás lineáris  $c(x=0)$  és  $c^0$

között, ugyanakkor  $x=0$ -nál pontosan ugyanakkora diffúziós fluxust biztosít, mint a tényleges koncentrációeloszlás.

A diffúziós réteg vastagságára tehát a második peremfeltételből felírható

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \frac{j}{zFD} = \frac{c^0 - c(x=0)}{\delta} \quad (13.12)$$

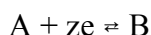
amelyben  $c(x=0)$ -t 13.9-ből helyettesítve és  $\delta$ -t kifejezve

$$\delta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} \quad (13.13)$$

Azaz a Nernst féle diffúziós réteg vastagsága az idő négyzetgyökével arányosan nő.

### 13.1.2 Elektródpotenciál változása állandó áramerősségnél diffúziós korlátozás esetén

Ha diffúzió szabályozza a töltésátvitel sebességét, akkor a potenciál változása az idő függvényében állandó áramsűrűségnél a 13.3 ábrán feltüntetett görbének megfelelően megy végbe. Ennek legjellemzőbb sajátossága, hogy a potenciál  $t=\tau$  időnél igen meredeken változik. A potenciálváltozás értelmezéséhez figyelembe kell vennünk, hogy az

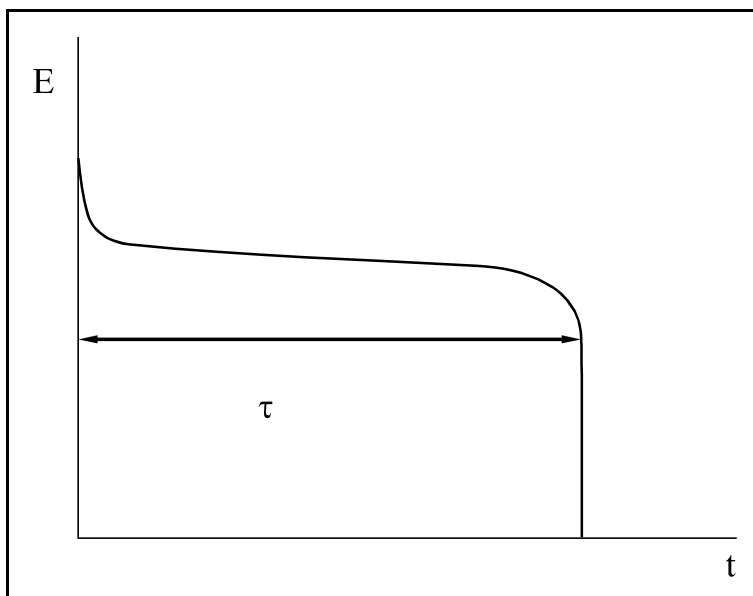


reakciónál, ha nem folyik áram és a

reakció egyensúlyban van, akkor az elektródpotenciál a Nernst egyenlettel írható le, amely kifejezésben az A és B anyag oldatbeli koncentrációja szerepel. Ha viszont a reakció  $j$  sebességgel játszódik le és a folyamatot a diffúzió szabályozza, akkor az elektródpotenciál kifejezésébe nem írhatjuk az oldat belsejének koncentrációját, mivel az eltér a felületi értéktől. A potenciált a felületre vonatkozó koncentráció határozza meg, és az áram hatására a potenciál a felületi koncentrációk változása miatt változik meg.

$$E - E_e = \eta_c = \frac{RT}{zF} \left( \ln \frac{c_A(x=0)}{c_B(x=0)} - \ln \frac{c_A^0}{c_B^0} \right) \quad (13.14)$$

Az  $E - E_e$  különbséget koncentrációs túlfeszültségnek,  $\eta_c$  nevezzük. A felületi koncentrációk az előző pontban mondottak alapján a Sand egyenletből helyettesíthetők, s ezzel az  $E$  potenciál valamely  $t$



13.3 ábra Potenciál-idő függvény diffúzió korlátozás esetén

időpillanatban

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_A^0 - P t^{1/2}}{c_B^0 + P t^{1/2}} \quad (13.15)$$

Jelöljük  $\tau$ -val azt az időt, amelynél az A felületi koncentrációja éppen zérusra csökken, azaz

$$c_A(x=0) = c_A^0 - P \tau^{1/2} = 0 \quad (13.16)$$

$$c_A^0 = P \tau^{1/2}$$

ahol  $\tau$  az ún. tranziens idő. Ha feltételezzük, hogy B kezdeti mennyisége nulla volt, akkor 13.15-be helyettesítve 13.16-ot, az elektródpotenciálra kapjuk

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \quad (13.17)$$

Ez lehetőséget ad arra, hogy a potenciálváltozásból meghatározzuk azt az időt, amelynél a felületi koncentráció nullára csökken.

### 13.1.3 Áram-potenciál összefüggés diffúziós korlátozás esetén

A diffúzió sebességkorlátozó hatása az áram-potenciál összefüggésben (13.1 ábra) a következő módon fejezhető ki. Ha feltételezzük, hogy  $c^0$  oldatkoncentráció és  $c(x=0)$  felületi koncentráció esetén a  $j$  áramsűrűség diffúziómeghatározott, azaz

$$j = zFD \frac{c^0 - c(x=0)}{\delta} \quad \text{és} \quad j_h = zFD \frac{c^0}{\delta} \quad (13.18)$$

és a  $j_h$  határáram a  $c(x=0)=0$  felületi koncentrációnál gyakorlatilag szintén a  $\delta$  vastagság mellett jön létre, akkor

$$j = j_h \left( 1 - \frac{c(x=0)}{c^0} \right) \quad (13.19)$$

$$c(x=0) = c^0 \left( 1 - \frac{j}{j_h} \right)$$

A felületi koncentráció tehát igen egyszerűen számolható a  $j$  és  $j_h$  áramsűrűségekből, bár ez csak közelítő érvényű a  $\delta$ -ra vonatkozó feltevés miatt.

Amennyiben az elektród közel egyensúlyban van, akkor a potenciálja kifejezhető a Nernst egyenlettel, ill. a potenciálváltozása a felületi koncentráció változással, azaz

$$\eta_c = E - E_e = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c(x=0)}{c^0} = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_h} \right) \quad (13.20)$$

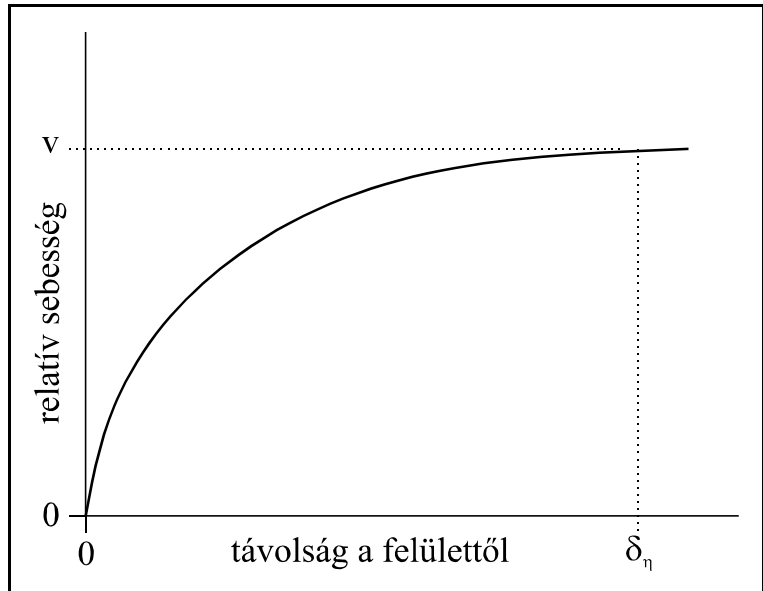
(Az egyszerűség kedvéért csak az A koncentrációját engedve változni.) Ebből

$$j = j_h \left( 1 - \exp \frac{zF\eta_c}{RT} \right) \quad (13.21)$$

Ez az ún. koncentrációs polarizáció, ill. a koncentrációs (diffúziós) túlfeszültség egyenlete.

### 13.2 Konvekció, konvektív diffúzió

Galvánecellákban gyakran kerül sor az oldat vagy az elektród mozgatására, s ekkor a konvekció kinetikai hatását is ismernünk kell. Ehhez mindenekelőtt figyelembe kell vennünk, hogy egymáshoz képest mozgó szilárd- és folyadékfázis kapcsolatánál a felülettel közvetlenül érintkező folyadék réteg a folyadék mozgatása ellenére a szilárd fázissal együtt mozog, relatív sebességük nulla. A felülettől távolodva a sebesség folyamatosan



13.4 ábra Sebességeloszlás a hidrodinamikai rétegben

növekszik a folyadékra jellemző értékig (13.4 ábra). Azt a távolságot, amelyen a folyadék sebessége eléri az oldat tömbjére jellemző értéket, az ún. Prandtl-féle hidrodinamikai réteg vastagságának ( $\delta_\eta$ ) nevezzük. A folyadékáramlás ilyen sajátossága azt jelenti, hogy a konvekció közvetlenül egy elektródfelületen nem képes anyagtranszportra, ott mindig a diffúziót kell figyelembe vennünk, azaz konvektív diffúzióval van dolgunk. Ennek leírásakor figyelembe kell azt is venni, hogy a hidrodinamikai réteg nem változatlan a szilárd fázis, azaz az elektród mentén, nem ugyanaz a felület minden pontján. A réteg vastagságára Levics a következő összefüggést vezette le

$$\delta_\eta = \sqrt{\frac{x\nu}{v}} \quad (13.22)$$

ahol  $x$  a folyadék és az elektród találkozásának vonalától, az ún. belépési éltől mért távolság,  $\nu$  a folyadék kinematikai viszkozitása (viszkozitás/sűrűség), és  $v$  a két fázis relatív sebessége.  $\delta_\eta$   $x$  és  $\nu$  szerinti függése a 13.5 ábra jobb felső részén látható.

A konvektív diffúzió igen fontos jellemzője a (Prandtl féle) hidrodinamikai és a (Nernst féle) diffúziós réteg vastagságának viszonya, hiszen ez dönti el, hogy az anyagtranszportból mekkora súlyú a konvekciós és mekkora a diffúziós rész. A diffúzió sebessége  $D$ -től, az impulzusátadás a kinematikai viszkozitástól függ. Mivel vizes oldatokban  $D \approx 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , és a kinematikai viszkozitás  $\nu \approx 10^{-2} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ,

ezért az egyenlő sebességű anyagszállításhoz sokkal nagyobb koncentrációgradiens, mint sebességgradiens szükséges. A koncentráció változása sokkal kisebb távolságon következik be, mint a sebességváltozás, a Prandtl-réteg ezért vastagabb a diffúziós rétegnél. Kimutatható, hogy a kettő viszonya

$$\frac{\delta}{\delta_{\eta}} = \left( \frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \quad (13.23)$$

13.22-23-ból kifejezve  $\delta$ -t

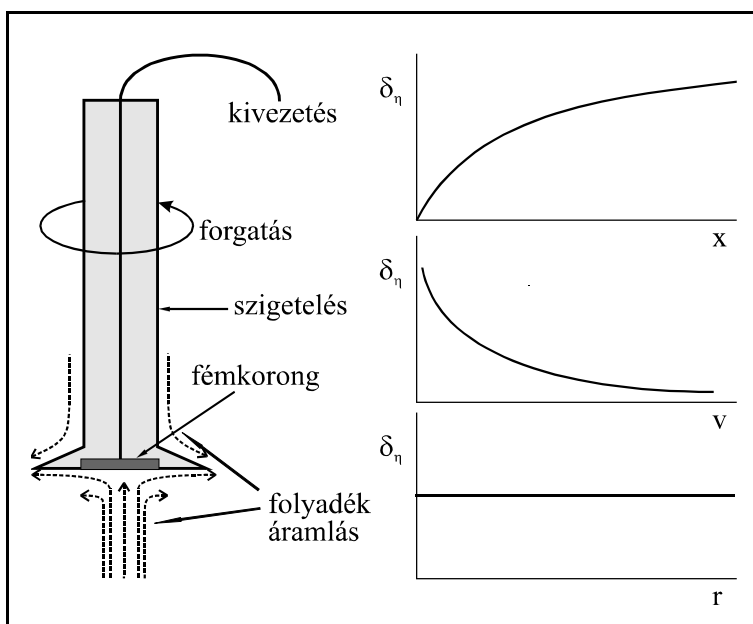
$$\delta = D^{1/3} \nu^{1/6} \left( \frac{x}{\nu} \right)^{1/2} \quad (13.24)$$

Az áramsűrűség 13.18 kifejezésébe helyettesítve  $\delta$  értékét

$$j = zFD^{2/3} \nu^{-1/6} \left( \frac{\nu}{x} \right)^{1/2} (c^0 - c(x=0)) \quad (13.25)$$

Azaz az áramsűrűség nem függ az időtől, mintegy a diffúziós réteg vastagságát a konvekció állandóvá teszi, de a helytől függően eltérő lesz az elektród mentén.

Forgó korongelektród esetében igen egyszerűen követhetjük az előző kifejezések következményeit (13.5 ábra). Forgó korongnál a folyadék belépési helye a forgás középpontja. A forgás középpontjától radiálisan mért távolság megfelel  $x$  értékének (a belépési éltől mért távolságnak) az egyenletekben. Mivel a korong pontjainak kerületi sebessége arányosan változik a sugárral,  $v=r\omega$ , ahol  $\omega$  a forgás szögsebessége, ezért az  $x/v$  állandó konstans



13.5 ábra Forgó korongelektród

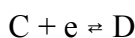
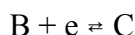
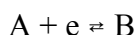
szögsebesség esetén, így állandó, a helytől független  $\delta_{\eta}$  és  $\delta$  is, vagyis az áramsűrűség ugyanakkora lesz a korong minden pontján

$$j = zFD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (c^0 - c(x=0)) \quad (13.26)$$

A korongelektród határárama tehát egyenesen arányos a reaktáns oldatbeli koncentrációjával. Adott fordulatszámnál ez időben állandó, ill. az elektród szögsebessége függvényeként változtatható.

### 13.3 Sorozatos töltésátviteli reakciók

Sorozatos töltésátviteli reakciónak nevezzük a következő sémával jellemezhető átalakulást



stb.

Ha ebben a konszekutív sorban az  $A \rightarrow B$  átalakulás a sebességmeghatározó, akkor a reakciósebességet (ill. az ennek megfelelő áramsűrűséget)

$$j = k_1 c_A \exp - \frac{(1 - \alpha)FE}{RT} \quad (13.27)$$

adja. (Az egyszerűség kedvéért  $z=1$ .) Ha a  $B \rightarrow C$  átalakulás a sebességmeghatározó

$$j = k_2 c_B \exp - \frac{(1 - \alpha)FE}{RT} \quad (13.28)$$

Az  $A \rightleftharpoons B$  átalakulás mint előegyensúly szabályozza a  $c_B$  koncentrációt és ennek megfelelően

$$c_B = K_1 c_A \exp - \frac{FE}{RT} \quad (13.29)$$

ahol  $K_1 = k_1/k_{-1}$ .  $c_B$ -t visszahelyettesítve 13.28-ba

$$j = k_2 K_1 c_A \exp - \frac{(2 - \alpha)FE}{RT} \quad (13.30)$$

illetve, ha  $\alpha=0,5$

$$j = k_2 K_1 c_A \exp - \frac{3}{2} \frac{FE}{RT} \quad (13.31)$$

Amennyiben a  $C \rightarrow D$  átalakulás tekinthető sebességmeghatározónak, akkor az előzővel analóg módon felírható, hogy

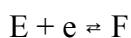
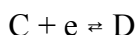
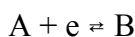
$$j = k_3 K_2 K_1 c_A \exp - \frac{5}{2} \frac{FE}{RT} \quad (13.32)$$

A vázolt sémából látható, hogy konszekutív reakciók esetén a sebességmeghatározó lépés helye a sorozaton belül jelentős mértékben befolyásolja a potenciálfüggést, pl. a Tafel-egyenlet meredekségét. Gyakran előfordul, hogy nagyobb potenciálintervallumban nem ugyanaz a lépés viselkedik sebességmeghatározóként, hanem ezt a szerepet egy másik veszi át. Hasonlóan érvényes az is, hogy a bruttó folyamat megfordítása esetén (amelyet a potenciál megfelelő értékének beállításával érhetünk el) más lesz a sebességmeghatározó lépés, mint a direkt irányú folyamatnál.

#### 13.4 Párhuzamos reakciók



Párhuzamos reakcióknál több, egymástól független átalakulás megy végbe egyidejűleg a felületen



stb.

Párhuzamos átalakulásoknál az elektródon átfolyó eredő  $I$  áram az  $I_r$  katódos és  $I_o$  anódos áramokból tevődik össze

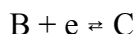
$$I = \sum_i I_{o,i} + I_{r,i} \quad (13.33)$$

Az elektród potenciálját a folyamatok együttesen szabályozzák. Mivel a reakciók egyik komponense, az elektron, közös, ezért a reakciók nem függetlenek, hanem mint pl. a korrózió esetén is, keverélektrodokat eredményeznek. A zérus értékű külső áramhoz tartozó helyzetben stacionáris állapot alakul ki, amelyben az anódos és katódos részfolyamatok sebessége egyenlő, de ez nem feltétlenül egyensúlyi állapot.

### 13.5 Kémiai reakció hatása a töltésátvitel sebességére

Az elektrokémiai reakciók gyakori sajátossága az, hogy a töltésátviteli (elektrokémiai) lépéseket töltésátvitel nélküli (kémiai) átalakulások váltogatják (például az elektronleadást követi egy protonleadás, stb.). Az elektrokémiai átalakulást E betűvel, a nem-elektrokémiaiakat C-vel jelölik az irodalomban. A reakciósorozatot ennek megfelelően általában ECEC... betűsorral írjuk le. (A szerves vegyületek átalakulásánál az egyik legfontosabb szerepű az ún. ECE mechanizmus.)

Tételezzük fel, hogy a töltésátviteli lépés reaktánsát az oldatfázisban lejátszódó kémiai folyamat termeli (CE mechanizmus, ilyen lehet pl. egy protolitikus átalakulás és az azt követő töltéstranszfer)



Mivel a potenciál változtatásával csak a töltésátviteli reakció sebességét befolyásolhatjuk, nyilvánvaló, hogy a két részfolyamat sebességének viszonya a potenciáltól függ. Ha a töltésátviteli lépés sebessége a potenciál megfelelő irányú változtatásával csökken, akkor a kémiai átalakulás a töltésátvitel számára előegyensúlyt jelenthet.

Tételezzük fel, hogy a kémiai reakció eredő sebessége direkt irányban

$$v = v^0 - k' c_B^\beta \quad (13.34)$$

Alakban adható meg, ahol  $v^0$  az egyensúlyi sebesség és  $k'c_B^\beta$  a B A-vá visszaalakulásának sebessége a B anyag  $c_B$  koncentrációja esetén,  $\beta$  a részrendrend. Mivel egyensúlyban  $v=0$ , ezért

$$k' = \frac{v^0}{c_{B,e}^\beta} \quad (13.35)$$

ahol  $c_{B,e}$  az egyensúly esetén beálló koncentráció.  $k'$  helyettesítésével

$$v = v^0 \left[ 1 - \left( \frac{c_B}{c_{B,e}} \right)^\beta \right] \quad (13.36)$$

Mivel  $v$  és  $v^0$  az elektródon átfolyó  $j$  és  $j^0$  árammal helyettesíthető, ezért

$$j = j^0 \left[ 1 - \left( \frac{c_B}{c_{B,e}} \right)^\beta \right] \quad (13.37)$$

és a koncentrációk aránya

$$\frac{c_B}{c_{B,e}} = \left( 1 - \frac{j}{j^0} \right)^{1/\beta} \quad (13.38)$$

Az elektródpotenciál értékét a reaktáns koncentrációja szabja meg az elektród felületén a Nernst összefüggésnek megfelelően, ha közel vagyunk a töltésátviteli egyensúlyhoz. Ha az elektród egyensúlyban van, akkor a felületen kialakuló koncentráció megegyezik az oldat belsejének koncentrációjával, így bármelyik alkalmas a potenciál kifejezésére. a a reaktáns koncentrációja valami oknál fogva változik, akkor változik az elektródpotenciál értéke is. Ennek megfelelően, ha az előző reakció egyensúlyi állapotában B koncentrációja  $c_{B,e}$  és ettől eltérő helyzetben  $c_B$ , akkor a koncentrációváltozásból származó potenciálváltozás

$$\eta_r = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_B}{c_{B,e}} \quad (13.39)$$

ahol  $\eta_r$  az ún. reakció túlfeszültség. 13.38-39-ből

$$\eta_r = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j^0} \right)^{1/\beta} \quad (13.40)$$

vagyis

$$j = j^0 \left( 1 - \exp \frac{\beta z F}{RT} \eta_r \right) \quad (13.41)$$

A töltésátviteli lépést megelőző homogén kémiai átalakulás határáram kialakulására vezethet, mivel az elektrokémiai folyamat sebessége nem lehet nagyobb a kémiai folyamat sebességénél. Ez a határáram kisebb, mint amelyet a reaktánsok transzportja tenne lehetővé, és mivel a transzport nem játszik szerepet értékének átalakulásában, ezért az oldat keverésével vagy az elektród mozgatásával nem

befolyásolható.

Ha az elektród felületén heterogén reakció játszódik le, akkor ennek hatásai ugyanúgy jelentkeznek, mint homogén reakció esetében. Heterogén reakcióra mutat az, hogy a folyamat rendkívül érzékeny az elektród minőségére, az esetleges szennyeződésekre, valamint, hogy bár a folyamat sebességét transzport jelenségek (pl. keverés) nem befolyásolják, az áram lassan stabilizálódik. Heterogén reakciók esetén az adszorpció játszik fontos szerepet.

Az elektrokémiai átalakulásokat kísérő jelenségek között gyakori a reaktánsok vagy a termékek szorpciója is. Ha a szorbeált anyag a töltésátviteli reakció reaktánsa, akkor a sebesség arányos ennek felületi koncentrációjával. A termékek szorpciója csökkenti a reakció számára rendelkezésre álló felületet, ezért inhibíciót fejt ki.

A szorpció során az adszorpciós hő lehet állandó, de változhat is a borítottság növekedésével. Az előző esetben Langmuir típusú, az utóbbi esetben a változás jellegétől függően egyéb adszorpciós izotermák segítségével kell figyelembe vennünk az oldatkoncentráció és a felületi koncentráció kapcsolatát. Ennek részletezésére itt most nem térünk ki.

A felületen szorbeált reaktáns mennyisége általában arányos az oldat koncentrációjával, ha  $\theta \ll 1$  ( $\theta$  a borítottság). A reakció határáramát akkor kapjuk, ha az elektrokémiai átalakulás sebességének növelésével  $\theta$  zérus értékhez közelít. Amennyiben szorpció csak elektrosztatikus kölcsönhatás igénybevételével jön létre, akkor a szerves anyagok szorpciója a nulla töltési potenciál (PZC) környezetében legnagyobb mértékű. Ennél pozitívabb, ill. negatívabb potenciál értékeknél az oldat ionjainak adszorpciója kiszorítja a gyengébb kölcsönhatással kapcsolódó szerves molekulákat (ezek ugyanis nem rendelkeznek szabad töltéssel, elektrosztatikus kölcsönhatásuk is gyengébb, és csak akkor érvényesül, ha az ionok szorpciója kisebb mértékű).

A szerves vegyületek elektrokémiai átalakításánál gyakori jelenség az irreverzibilis, "erős" adszorpció. Az ilyen módon kötött anyagot csak oxidációval vagy redukcióval távolíthatjuk el a felületről. Az irreverzibilisen kötött anyag általában erős inhibíciót eredményez. Korróziós folyamatok megakadályozására gyakran alkalmaznak ilyen hatásokat sikeresen.

## 14. Elektrokémiai jelenségek gyakorlati alkalmazása

### 14.1 Elektrokémiai áramforrások

Az elektrokémiai áramforrások szerepe és fontossága a mindennapi életben közismert. Elterjedésük főleg annak tudható be, hogy üzembiztosak, és a hordozható kivitelezéshez szükséges minden feltételt biztosítani tudják. Mivel működésük során a kémiai energiát közvetlenül alakítják át elektromos energiává, ezért a II. főtételből adódó Carnot-féle korlátozás működésükre nem vonatkozik, hatásfokuk 90% körüli.

Elektrokémiai áramforrás céljára elvileg minden olyan reakció hasznosítható, amelynél  $\Delta G < 0$ . A gyakorlatban azonban csak azok az átalakulások jöhetnek szóba, amelyeknél a reakció megfelelően nagy  $E_{MF}$  értéket (1-2 V) szolgáltat, és működése során kis polarizáció mellett (tehát az  $E_{MF}$ -hez közeli kapocsfeszültségnél) jelentős áramot ad le. Fontos követelmény, hogy működése veszélytelen legyen, olcsó anyagok felhasználását igényelje, egyszerű szerkezetű, kis térfogatú, könnyű és hosszú élettartamú legyen mind a tárolás, mind a felhasználás során.

Az áramforrások jellemzésére használatos mennyiség a cella energiatartalma, (az 1 kg cellatömegre jutó energiamennyisége,  $Whkg^{-1}$ ) az energiasűrűség ( $Whdm^{-3}$ ) és a kapacitás (Wh).

Az áramforrás működése során tapasztalható kapocsfeszültségcsökkenés több tényező együttes következménye. Az egyik a cella belső ellenállása, amelynek nyilván minél kisebbnek kell lennie. A másik tényező az elektródok polarizációja, amely származhat a működés során kialakuló koncentrációs polarizációból (bár ez kevésbé befolyásolja az elektródpotenciált), aktiválási polarizációból, amely a töltésátlépéssel kapcsolatos sajátságokkal függ össze, s emellett kémiai polarizáció következhet be, ha az elektródon új anyagok jelennek meg.

A gyakorlatban használatos elemeknél két csoportot, a primer és a szekunder elemeket különböztetjük meg. A primer elemeknél az elektródanyagok a felhasználás során elfogynak, és ezzel az elem további felhasználásra alkalmatlanná válik. Szekunder elemeknél viszont lehetőség van arra, hogy a kimerülést követően az elemet ellenkező irányú árammal elektrolizálva újra üzemképes állapotba hozzuk. Ezeket nevezzük akkumulátoroknak. Az utóbbi években jelent meg és jutott növekvő szerephez a tüzelőanyag elemek csoportja, amelynél a cellareakcióban résztvevő anyag állandó utánpótlása révén folyamatos és hosszú idejű üzemeltetésre van lehetőség.

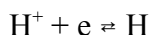
#### 14.1.1 Primer elemek

A primer elemek negatív elektródja (anódja) többnyire Zn, Mg, Al ötvözet, az elektrolitja sóoldat vagy lúg. Pozitív elektródként (katódként) leginkább szenet alkalmaznak. A primer elemeknél

általában a fém oldódása (anódon)



és a hidrogénion redukciója (katódon)



megy végbe. Az elem megfelelő működéséhez az szükséges, hogy

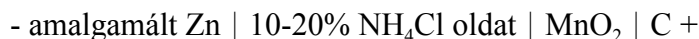
- az anód minél negatívabb standardpotenciálú, de az elektrolitoldatban stabil legyen, ám ne passziválódjon
- az elektrolit kis ellenállású legyen, és ne oldja a fémet
- a katód ne oldódjon üzemén kívül vagy üzem közben
- a katódon fejlődő hidrogént vízzé oxidáló depolarizátor működjön az elemben.

A következő típusok a legelterjedtebbek:

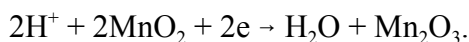
Leclanché elem



reakció megy végbe az



szerkezetű galvánláncban. A galvánelem anódján a  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$  oldódás játszódik le. A katódon fejlődő hidrogént a  $MnO_2$  oxidálja, azaz a bruttó reakció



A reakció miatt a hidrogénionkoncentráció a katód körül csökken és ugyanakkor a víz ionszorzatának megfelelően a hidroxidionok koncentrációja növekszik. A hidroxidionok a



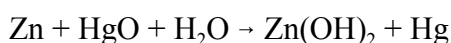
reakciót indítják el. Az ammónia zöme az anódtól érkező  $Zn^{2+}$  ionokkal a



reakció szerint nehezen oldódó só formájában kiválik az oldatból. Ezzel részben a katódtér  $OH^-$  ionjainak, részben az anódtér  $Zn^{2+}$  ionjainak koncentrációját is csökkenti, ami viszont a kapcsolófeszültség csökkenése ellen hat.

A Leclanché elem feszültsége kb. 1,5 V, amely a működés során fokozódó polarizáció miatt csökken. A közismert szárazelemben cinkhengerbe helyezett kocsonyásított  $NH_4Cl$  oldat van, a szén katódot korommal kevert és  $NH_4Cl$  oldattal telített  $MnO_2$  veszi körül. A kocsonyás  $NH_4Cl$  korróziógátló anyagokat, pl. kromátot is tartalmaz. A Leclanché-elem hátránya a viszonylag rövid élettartam, és a működés során jelentősen csökkenő kapcsolófeszültség.

Mind az élettartam, mind a kapcsolófeszültség állandóságának tekintetében előnyösebb az ún. Mallory-féle elem, amelyben



átalakulás megy végbe a



galvánláncban. Az elektrolitot cellulózban szívatják fel. Mivel a HgO rossz vezető, ezért korommal vagy grafittal keverve alkalmazzák. A cinkanód amalgámzott a hidrogéntúlfeszültség növelésére, és ezzel a hidrogéngáz fejlődésének és a cella szétrepedésének megakadályozására.

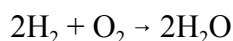
A cella feszültsége 1,25 V, gyakorlatilag változatlan az élettartam alatt. Az elem kb. háromszor nagyobb energiataralmú, mint a Leclanché-elem.

A HgO-t Ag<sub>2</sub>O-ra cserélve kapjuk a hasonlóan működő, és jól miniatűrízálható ezüst-oxid elemet, amelyet pl. elektromos órákban alkalmaznak.

A galvánelemek iránt megnövekedett kereslet és igény további változatos összetételű cellák kialakítására vezetett, amelyek itt nem részletezhetők.

A tüzelőanyagelemek esetében az elektród anyaga elektronátvivő katalizátorként segíti elő az elektrokémiai átalakulást, amelynek reaktánsát folyamatosan juttatják az elektródhoz.

A legegyszerűbb a Bacon-féle durranógázelem, amelyben hidrogén és oxigén elektródok alkalmazásával a

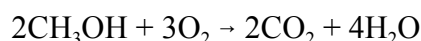


átalakulás megy végbe. Az elem energetikai sajátosságainak szemléltetésére szolgáljon az alábbi néhány adat. Ha standard állapotra vonatkoztatjuk a vízképződést, akkor folyadékállapotú víz képződését  $\Delta G_f^0 = -237,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ , gőzállapotú víz képződését  $\Delta G_g^0 = -228,76 \text{ kJ mol}^{-1}$  szabadentalpiaváltozás kíséri. A cellareakció potenciálja ( $E_{\text{cell}} = -\Delta G/zF$  alapján) 1,229V, illetve 1,185 V ha folyadék, ill. gőzállapotú víz képződik. Többféle megoldás született az elem gyakorlati kivitelezésére. Általában 0,1 MPa-nál nagyobb nyomásnál, magasabb hőmérsékleten (100-200 °C), nikkell elektródon, és lúgos elektrolit felhasználásával dolgoznak. A 4,0 MPa túlnyomáson és 200 °C-on, 40%-os KOH elektrolittal elérhető kapcsolófeszültség 1,2 V lehet. Az elektródok pórusos szerkezetűek, és olyan módon vannak kiképezve, hogy a gáz oldalon nagyobb és hidrofób (10-30 μm), az elektrolit oldalon kisebb (1,5 -1,6 μm) átmérőjű pórusok helyezkednek el. A hidrogénelektrod tiszta nikkell, az oxigénelektrod nikkelloxiddal borított nikkell. Az elem működése során keletkező vizet el kell vezetni.

A durranógáz-elem működésének javítására több, egymástól eltérő variánst alakítottak ki, amelynél az elektródok, valamint az anód- és katódter elválasztását szolgáló membránok módosításával igyekeztek csökkenteni az elem tömegét. A Gemini-programban alkalmazott megoldás 160 kWh kapacitású, a gázkészletekkel együtt 250 kg tömegű volt. Azonos teljesítményű közönséges akkumulátor kb. 1500 kg lenne. A durranógáz elemek továbbfejlesztéséhez hatásosabb hidrogéntárolás, és jobb hatásfokú oxigénelektrod kialakítása szükséges. 1979-ben a porfirin-vázis vegyületekkel módosított szénelektrodokkal sikerült minden korábbi oxigénredukcióra alkalmazott

elektrodkatalizátornál jobb megoldást találni.

További jelentősebb típusnak tekinthető a metanol felhasználásával működő elem, amelynél a



áramtermelő reakció valósul meg. Sokat ígérő a hidrazin oxidációján alapuló tüzelőanyag elem, valamint a nátrium és szén elektródok alkalmazásával kb. 300 °C-on működő elem. A tanulmányozott és a lehetséges variánsok száma igen nagy. A fejlesztés mindeddig nem hozott létre olyan típust, amelynek ára versenyképes lenne a belsőégésű motorokkal. Az elektrodkatalizátorok hatásfokának javítására vonatkozó kutatás jelenleg is nagy erővel folytatódik.

#### 14.1.2 Szekunder elemek, akkumulátorok

A primer elemekkel szemben a szekunder elemek regenerálhatók. Elvileg nincs akadálya annak, hogy bármely galvánelem regenerálható legyen, a gyakorlatban azonban csak olyan esetekben valósítható ez meg, amelyeknél a termékek nem távoznak el az anód- és a katódtérből, hanem oldhatatlan alakban kicsapódnak.

A legismertebb szekunder elem az ólomakkumulátor, amelyben a

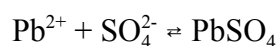
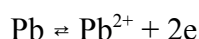


bruttó folyamat a felső nyíl irányában termeli az áramot, ill. elektrolízissel az alsó nyíl irányában megy a feltöltés. A galvánlánc ennek megfelelően

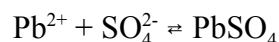
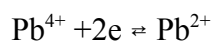
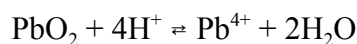


A két elektródfolyamat

- a negatív elektródon (világos szürke)



- a pozitív elektródon (sötétbarna)



A folyamatok kisütéskor a felső nyíl irányában, feltöltéskor az alsó nyíl irányában mennek végbe, töltés közben növekszik, kisütéskor csökken a kénsavkoncentráció. A bruttó reakciónak megfelelően a maximális hasznos munka

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{[\text{PbSO}_4]^2 [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Pb}] [\text{PbO}_2] [\text{H}^+]^4 [\text{SO}_4^{2-}]^2} - \ln K \right) = -2FE_{\text{cell}} \quad (14.1)$$

ahol K a reakció egyensúlyi állandója, és  $E_{\text{cell}}$  a cellareakciópotenciál. Mivel a szilárd állapotban

jelenlevő anyagok aktivitása 1, ezért

$$E_{cell} = E_{cell}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[H^+]^2 [SO_4^{2-}]}{[H_2O] (c^0)^2} \right) \quad (14.2)$$

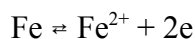
A cellareakció potenciálja tehát csak a víz és a kénsav relatív koncentrációjától függ, a kénsav koncentrációjával növekszik. Az ólomakkumulátor jó közelítéssel reverzibilisen működik. Erre mutat az, hogy a negatív Pb|PbSO<sub>4</sub> másodfajú elektród és a pozitív PbO<sub>2</sub>|PbSO<sub>4</sub> redoxi elektród standardpotenciál értékeiből (0,35 V, ill. 1,68 V) kiszámítható E<sub>MF</sub> jól megegyezik a kísérletileg tapasztalt értékkel. Hasonlóan a Gibbs-Helmholtz egyenlet alapján számított reakcióhő is jól megegyezik a kísérleti adattal. Az akkumulátor működése során a PbO<sub>2</sub> redukciója amorf bázisos szulfátokon át vezet PbSO<sub>4</sub>-ig, amelyek nagymértékben elősegítik a reverzibilis működést. A kristályos PbSO<sub>4</sub> kiválása, az ún. szulfátosodás jelensége viszont nagymértékben csökkenti a kapacitást.

Az akkumulátor elektródok többnyire ólom-antimon ötvözetből készült rácsos lapok, amelyekbe kb. 30% ólomport tartalmazó híg kénsavval készített PbO pasztát sajtolnak. Az ólomadalékból híg kénsavval 3 PbO•PbSO<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O képződik, amelyből a víz 65 °C -on eltávolítható és 4 PbO•PbSO<sub>4</sub> keletkezik a még meglévő ólompor oxidációja mellett. Az így kialakított elektródokat kénsavban elektrolizálva "formálják" az üzemszerű működéshez szükséges összetétel eléréséhez. Az akkumulátor üzemeltetésének lényeges feltétele, hogy a sav nem tartalmazhat olyan szennyezést, amely lehetővé tenné a hidrogénfejlődés túlfeszültségének csökkenését. Szokásos körülmények között a hidrogénfejlődés 2,4 V fölött indul meg. Az akkumulátor üzemeltetésének részleteivel itt nem foglalkozunk.

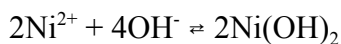
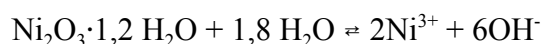
Az acélakkumulátor (lúgos akkumulátor, Edison akkumulátor) élettartama kb. 3-4-szer hosszabb az ólomakkumulátorénál. Az áramtermelő folyamat (E<sub>MF</sub> = 1,3 V)



amelyből a negatív elektródon



a pozitív elektródon



A lúgos akkumulátor nem működik teljesen reverzibilisen. Előnye az ólomakkumulátorral szemben, hogy kevésbé kényes, jól bírja a túlterhelést és a hosszú raktározást. A lúgos akkumulátor amperóra/kg kapacitása kb. 25%-kal nagyobb, de a kisebb kapocsfeszültsége miatt wattóra/kg kapacitása kisebb,



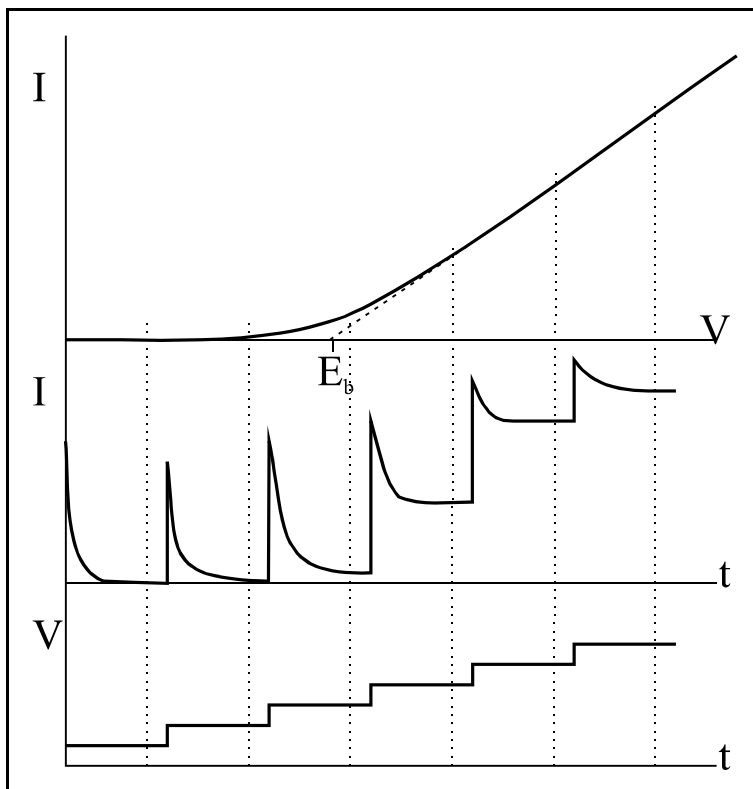
mint az ólomakkumulátoré. Az akkumulátorok felhasználási körének megfelelően sok más típust is kialakítottak, pl. ezüst-cink akkumulátort, azonban kevésbé terjedtek el a magas árak miatt.

## 14.2 Elektrolízis

A galvánjelenségeket két irányban hasznosíthatjuk. Az egyik az elektromos energia termelése -erre szolgálnak a különböző elektrokémiai áramforrások-, a másik az anyag előállítása, amely többnyire külső árammal végrehajtott elektrolízis útján valósítható meg. Az elektrolízis segítségével végrehajtott anyagtermelés rendkívül sokirányú alkalmazást nyert a szervesen nagyipartól a biológiai rendszerek stimulálásáig.

Mielőtt az anyagátalakítás egyes fontosabb területeit áttekintjük, röviden foglalkozunk az elektrolízis legáltalánosabb jelenségeivel. Tekintsük ehhez modellként a sósav elektrolízisét Pt elektródokon (14.1 ábra).

Ha sósavoldatba merülő két egyenlő platinaelektród közé viszonylag kicsi, pl. 100 mV potenciálkülönbséget kapcsolunk, akkor a bekapcsolás pillanatában csak rövid áramimpulzust tapasztalunk, amely gyorsan megszűnik. 100 mV potenciálkülönbség tehát nem elegendő tartós áram megindításához. Ha további 100 mV-tal megnövelt feszültséget kapcsolunk a két elektród közé, újabb áramlökés jön létre, amely ismét megszűnik. Ennek okát abban kereshetjük, hogy az áram bekapcsolásakor meginduló elektrokémiai átalakulás, az elektrolízis



14.1 ábra Feszültség- és áramváltozás sósav elektrolízisekor

hidrogént és klórt fejleszt a Pt elektródokon. A gázok megjelenése hidrogén és klór elektróddá alakítja a Pt elektródokat, amelyek potenciálkülönbsége az adott oldatban és adott gáznyomásnál jól definiált, s polaritása ellentétes az elektrolízist megindító feszültség polaritásával. (A hidrogén leválasztása a negatív, a klór a pozitív elektródon történik, viszont a hidrogénelektród potenciálja pozitív a klórelektródhoz viszonyítva.) Ennek következtében a gázok fejlődése csak addig tart, amíg a potenciálkülönbségek ki nem egyenlítődnek, és akkor az áram csaknem zérus lesz, a Pt elektródon

megjelenő gázok polarizálják az elektródot. Az elektródokon megjelenő gázok azonban nem szükségszerűen maradnak a Pt felületén, hanem diffúzióval az oldatba távoznak, és ezzel egyidejűleg, az eldiffundált anyag pótlására, az áram egy kicsiny, de stabil értékre áll be (ún. maradékáram). A gázok mennyisége a külső kényszer hatására csak addig növekedhet az oldatban, amíg el nem éri a külső nyomást, ekkor ugyanis buborékként a felesleg eltávozik. Ezt az állapotot sósav esetén 1,36 V-nál az ún. bomlásfeszültségnél ( $E_b$ ) érjük el, és ezt követően az áram a feszültséggel arányosan változik. Az áram értékét

$$I = \frac{V - E_b}{R} \quad (14.3)$$

kifejezéssel adhatjuk meg 1,36 V-tól. Az egyenletben  $V$  az elektrolizáló feszültség,  $E_b$  a polarizációból származó bomlásfeszültség és  $R$  az elektrolit belső ellenállása.

A leírt jelenségeknek megfelelő teljes áram-feszültség görbe az 14.1 ábra tetején látható. A maradékáram adott elektrolit és elektród esetén függ a depolarizációtól (pl. keveréstől), és ezért változó lehet. A bomlásfeszültség a katód- és az anódfolyamat elektródpotenciáljának különbsége az elektrolízis megindulásakor. Ha az elektródfolyamatban fémleválasztás, vagy gázfejlődés megy végbe, akkor az elektródpotenciált leválási potenciálnak nevezhetjük. A leválási potenciál indifferens elektródon egyenlő az ionnak megfelelő tömör fém vagy 1 atm nyomású gázelektrod potenciáljával az adott oldatban. A reverzibilis leválási potenciálra is a Nernst egyenlet érvényes. A leválási potenciál értékét nagymértékben befolyásolják a különböző irreverzibilis sajátságokkal kapcsolatos tényezők, amelyek gátolják a leválási reakciót. Ezek hatására kialakuló túlfeszültség gyakran hasznosítható nemkivánt reakciók elkerülésére. Az elektrolízis során tapasztalható áram-potenciál összefüggés alakja nagymértékben függ az elektródfelületek nagyságának viszonyától, és az elektrolit ellenállásától. Ha az elektrolit ellenállása elhanyagolható az elektródokon végbemenő folyamatok által képviselt ellenálláshoz viszonyítva, akkor az elektródfolyamatok áram-potenciál sajátságai szabályozzák a cella áram-feszültség karakterét. Ha az egyik elektród felületét megfelelően nagynak választjuk (sokszorosán nagyobbak a másik elektródnál), akkor ennek polarizációja elhanyagolhatóvá válik a másikéhoz viszonyítva, és a kisebb felületű elektród sajátságai befolyásolják az áram-feszültség összefüggést.

Könnyen belátható, hogy az elektrolizáló cellában térbelileg sorbakötött különböző folyamatok közül a legnagyobb ellenállású szabályozza a cellán átfolyó áramot és ezzel az áram-feszültség kapcsolat jellegét is.

Több ion jelenléte esetén az elektrolízis akkor indul meg, ha a cellafeszültség meghaladja a legkönnyebben leválasztható kation és anion leválasztási potenciáljainak algebrai különbségét, azaz a bomlásfeszültséget. Ennek megfelelően a standard potenciálok és az ionkoncentrációk értékei határozzák meg a leválás sorrendjét.

Az egyes ionok leválását akkor tekintjük befejezettnek, ha koncentrációjuk  $10^{-6}$  móldm<sup>-3</sup> értékre vagy az alá csökken. Ebből arra is következtethetünk, hogy milyen feltételek mellett tudjuk az egyes ionfajtákat elkülöníteni. Pl. 1 móldm<sup>-3</sup> CuSO<sub>4</sub> oldatnál a Cu<sup>2+</sup> leválási potenciálja +0,34 V. (Ha az anódon oxigénfejlődés megy végbe, akkor az oxigén leválási potenciálja +1,23 V. A szükséges cellafeszültség tehát  $1,23 - 0,34 = 0,89$  V.) Az elektrolízis során a Cu<sup>2+</sup> koncentráció csökkenése folytán ennek változása  $\Delta E = RT/zF \ln 10^{-6} = -0,17$  V. A leválasztás tehát akkor tekinthető befejezettnek, ha az elektrolízisnél alkalmazott feszültséget ennek megfelelően 1,06 V-ra növeljük. A mondottakból következik, hogy egyértékű ion esetében 0,34 V, kétértékű ionnál 0,17 V és három értékű esetében 0,11 V változás következik be 1 mol dm<sup>-3</sup> koncentrációról történő indulásnál. Ha minden eredetileg jelenlevő ion 1 mol dm<sup>-3</sup> koncentrációjú, akkor e változások azt a minimális standard potenciál különbséget is képviselik, amely ahhoz szükséges, hogy az egyes ionfajtákat egymástól teljesen el lehessen választani.

Az anionok leválása hasonló elveknek megfelelően megy végbe, csak először a legkevésbé pozitív leválási potenciálú anion válik le.

#### 14.2.1 Az elektrolízis energiaszükséglete

Az elektrolízis alkalmazásának egyik legfontosabb kérdése az energiaigény. Az elektrolizáló cellán átfolyó I áram biztosításához szükséges V feszültség több, egymástól különböző jelenséggel kapcsolatos, amelyek egy része a folyamat reverzibilis sajátságaival függ össze, és az átalakulás szabadentalpiaváltozásával jellemezhető. Más része viszont a folyamat irreverzibilis sajátságaiból, a cellakonstrukcióból, az elektrolit vezetőképességéből származik.

Az elektrolízis energiaszükségletének csökkentéséhez a  $W = I \cdot V$  szorzatból következően, adott áram esetén, a cellafeszültség csökkentését kell elérni, és ez az irreverzibilis jelenségek kiküszöbölésén keresztül valósulhat meg csak.

Elsődlegesen a cella ellenállását kell a lehető legkisebbre szabályozni, részben az elektrolit, részben a cellakonstrukció megfelelő megválasztásával. Gondoskodni kell a polarizációt előidéző tényezők megszüntetéséről. A különböző depolarizációk jelentős energiatakarékossághoz vezethetnek.

#### 14.2.2 Az elektrolízis ipari alkalmazása

A fémek elektrolitikus leválasztásának egyik alkalmazási köre fémbevonatok készítése (galvanosztégia, galvanizálás), ill. fémmásolatok előállítása (galvanoplasztika). A galvanizálás célja olyan fémbevonat készítése, amely korrózióval szemben ellenállóbb vagy tetszetősebb, mint az alapfém. Az eljárást megfelelő elektrolitoldatban (fürdő) hajtják végre többnyire a leválasztandó fémből készült oldódó anód felhasználásával. Az elektrolit összetétele általában változik a leválasztás során még akkor is, ha az anód anyaga a leválasztandó fém, ezért a megfelelő só adagolásával biztosítani kell a szükséges

koncentrációt. A leválasztott fémréteggel szemben támasztott követelmény, hogy

- a. a réteg jól tapadjon az alapfémhez. Ennek biztosítására megfelelő tisztítást, zsírtalanítást kell végezni, amely a szükségletnek megfelelően mechanikai (csiszolás, polírozás), kémiai (oxidrétegek oldása, maratás), vagy elektrokémiai (anódos oldás, anódos polírozás) lehet
- b. a réteg kohéziója nagy legyen, de ne legyen rideg. Ilyen szempontból kedvezőbb a finomszemcsés leválasztás, amelynek eléréséhez megfelelő tapasztalat szükséges. Általában nem kedvező a magas hőmérséklet, nagy áramsűrűség, bizonyos fémszennyezések, stb. Az erre vonatkozó előírások, szabályok egyelőre empirikus jellegűek.
- c. a korrózió ellen csak tömör réteg nyújt védelmet, amelyet az elektrolit szóróképesége befolyásol egyéb tényezők, pl. szerves adalékok mellett. A szerves adalékok (dextrin, zselatin, kolloidok) szerepét abban lehet megjelölni, hogy az aktívabb helyeken bekövetkező szorpciójuk a kevésbé aktív helyekre irányítja az áramot, amelyek aktívabbá válásával a szorpció helye is megváltozik, és ezzel megszűnik a nagyobb kristallitok kialakulásának lehetősége.

Ötvözetek kialakítása is elérhető galvanizálással. Ehhez elsősorban olyan oldat alkalmazása szükséges, amelyben a leválasztandó fémek egyensúlyi potenciálja közel van egymáshoz. A leválasztott ötvözet összetétele függ a koncentrációtól és függhet az áramsűrűségtől is. Ha az egyes fémek katódos polarizációs görbéi párhuzamosan futnak, akkor a réteg összetétele független, ha metszik egymást, akkor függ az áramsűrűségtől.

Újabban elektrolitoldatban szuszpendált szilárd szemcséket is beépítenek a felületi rétegbe mechanikai sajátságainak javítására. A szuszpendált anyag többnyire nagy keménységű karbid, borid, ill. nitrid, amelynek segítségével rendkívül gazdaságosan lehet nagy szilárdságú, kemény, kopásálló felületet biztosítani, pl. forgácsoló szerszám előállításához.

A galvanoplasztika esetében lényegében ugyanezek a megoldások, azzal az eltéréssel, hogy a leválasztott fémréteg vastagabb, és kicsi az alaphoz való tapadása. Ennek következtében a leválasztás után lehúzható a mintáról, mintegy annak másolata lesz.

Az elektrolitok szóróképesége különösen fontos a galvanotechnikában. Szóróképeségen az elektrolit befolyásoló hatását értjük az áramsűrűségeloszlásra az elektród felületén. Ez a sajátosság felelős elsősorban a leválasztott réteg egyenletességéért. Jó szóróképeségű elektrolitban az áramsűrűség a katód felületének alakjától függetlenül csaknem egyenlő a katód minden pontján. Közönségesen a katód egyenletlenségei azt eredményeznék, hogy az anódhoz közelebbi részeken nagyobb, távolabbi részeken kisebb az áramsűrűség, mivel a közelebbi részek között kisebb az oldatellenállás, mint a távolabbi részek között. Ez, az ún. primer áramvonaleloszlás, ha tartósan megmarad, akkor a képződő réteg egyenetlen, és az elektrolit rossz szóróképeségű. Ezt akkor tapasztaljuk, ha az elektród kémiaiilag nem polarizálódik. Polarizáció esetén ugyanis a nagyobb

áramsűrűségű helyeken megnő a túlfeszültség, és ez csökkenti az áramsűrűséget, ezzel kiegyenlíti az áramsűrűség különbségeket. Ez azt is jelenti, hogy az áramkihasználás hatásfoka csökken. Az így létrejövő szekunder áramvonal-eloszlás azonban már kiegyenlített, függetlenül a felület egyenetlenségeitől.

Az anódos folyamatok egyik speciális esetében az elektrokémiai fémmegmunkálásnál az elektrolit szóróképeségének éppen fordítva, nagyon rossznak kell lenni. Ebben az eljárásban ugyanis a katódnak kapcsolt formát egy oldódó anódhoz közelítve az anód különböző sebességgel történő oldódását érhetjük el a katód profiljának megfelelően, és eredményként az anódon a katód tükörképét kapjuk. Rendkívül bonyolult profilok kialakításánál terjedt el ez az eljárás.

A galvanotechnika egyéb alkalmazása anódos folyamatok felhasználását jelenti. Ilyen pl. az eloxálás, amelynél alumíniumot és ötvözeteket anódos elektrolízissel oxidálják, így tartós védelmet biztosító oxidréteget hoznak létre, amely jól színezhető is. Hasonló az eljárás az elektrolitkondenzátorok előállításánál.

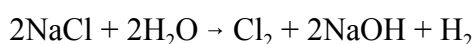
Az elektrokémiai polírozással sima, tükörfényes felületet hozhatunk létre fémtárgyaknál. Az anódnak kapcsolt fém megfelelően viszkózus, jól vezető oldat esetén (tömény foszforsav, perklórsav oldatok, esetleges szerves adalékokkal), fényes felület kialakulásával oldódik. Az elektropolírozás oka egy vékony felületi oxidréteg kialakulásában adható meg, amely a fémfelület oldódását egyenlő sebességűvé teszi a morfológiától függetlenül minden pontban. A leoldódás egyenlő sebessége (amely nem jelenti a felület párhuzamos leoldódását) vezet az egyenetlenségek megszűnéséhez.

### 14.3 Az elektrolízis néhány nagyipari alkalmazása

#### 14.3.1 Alkáli-klorid elektrolízis

A legjelentősebb vizes közegű elektrokémiai átalakítás az alkáli-klorid elektrolízis. Naponta több mint 150.000 t nátrium-kloridot elektrolizálnak a világon klór, nátrium-hidroxid, klorát és hipoklorit előállításához.

A folyamat technológiája, főleg az utóbbi időkben rendkívül sokat változott. Az elektrolízisnél megvalósított átalakítás



A reverzibilis bomlásfeszültség a szokásos oldatösszetételeknél  $E_b = 2,18 \text{ V}$ .

A semleges, vizes nátrium-klorid oldatban levő  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$  és  $\text{OH}^-$  ionok reverzibilis leválási potenciáljának értékei standard állapotban a következők: nátrium:  $-2,71 \text{ V}$ , hidrogén:  $-0,41 \text{ V}$ , klór:  $+1,36 \text{ V}$  és oxigén:  $+0,82 \text{ V}$ . Ebből következik, hogy túlfeszültség nélkül történő elektrolízisnél hidrogén és oxigén fejlődik, és csak vízbontás történik. A vizes nátrium-klorid elektrolízisére a túlfeszültség

jelensége ad lehetőséget. Az oxigén általában jelentős túlfeszültséggel válik le, és megfelelő elektródanyag esetén ez lehetővé teszi a klór fejlődését, mielőtt az oxigén fejlődése számottevő sebességgel megindulna. A katód folyamatot tekintve hasonló helyzet alakítható ki, mert a hidrogén túlfeszültsége is jelentősen változik az elektród anyagával, pl. higany esetében a 2 V-ot is meghaladhatja. Ugyanakkor a higany alkalmazása a nátriumleválasztás szempontjából még azzal az előnnyel is bír, hogy a nátrium amalgámot képez vele, és ezzel a nátriumleválasztás potenciálja csökken. A képződött amalgámot a cellából eltávolítva NaOH és H<sub>2</sub> nyerhető vízzel történő bontással. Igen káros viszont a higanykatódos eljárásnál a higany mérgező és környezetszennyező hatása. Több mérgezési eset, és a higany szintjének állandó növekedése az élő szervezetekben a higanykatódos eljárással szemben is fenntartásokra vezetett, ugyanakkor tökéletesebb technológiai megoldásokat kényszerített ki. Az ún. diafragmás cellák újabb típusai már higany alkalmazása nélkül működnek.

### Higanykatódos eljárás

Európában a klórtermelésnek kb. 6%-a higanykatódos eljárással történik.

A higanykatódos cellában

	számolt: E <sup>0</sup>	tényleges: E
anódon: 2Cl <sup>-</sup> → Cl <sub>2</sub> + 2e	1,29 V	1,35 V
katódon: Na <sup>+</sup> + e → Na(Hg)	-1,75 V	-1,79 V
Cellafeszültség:	3,04 V	3,14 V

folyamatok mennek végbe valamivel nagyobb elektródpotenciálnál (E), mint a cellareakció potenciálja (E<sup>0</sup>).

Anódként korábban grafitot alkalmaztak, azonban több káros és kellemetlen sajátsága miatt ma már alig használják. Ilyen káros sajátsága volt az, hogy használat közben fogyott, és a képződő CO, CO<sub>2</sub> szennyezte a klórt. A fogyás miatt gondoskodni kellett az elektródok távolságának állandó értéken való tartásáról is. Emellett a szénanódról szemcsék hullhattak a katódra, amelyek, szennyezvén a higanyt, hidrogénfejlődéséhez vezettek. A szénanód ellenállása miatt jelentős volt az ebből adódó energiaveszteség is. Jelenleg az ún. DSA (Dimensionally Stable Anode) fémanódot alkalmazzák, amely egyes nemesfém-oxidokkal fedett rácson titán váz. A fénoxid elektrolitikus úton van leválasztva, összetétele és előállítási körülményei szabadalmilag védettek.

A cellában képződő amalgám ún. bontócellába kerül, amelyben az ellenáramban található vízből és amalgámból a

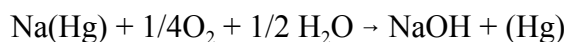


reakcióival visszanyerik a higanyt hidrogén és nátriumhidroxid képződése mellett. Az amalgám bontásának jelenlegi módszere rendkívül nagy energiapazarlást jelent. Megfelelő berendezésben ugyanez az átalakulás áramtermelést biztosíthatna, hiszen

anódon  $\text{Na(Hg)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}$

katódon  $\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{OH}^- + 1/2 \text{H}_2$

szétválasztással tüzelőanyagelemet lehetne létrehozni, amelynek kapocsfeszültsége kb. 1 V. Az ezzel kapcsolatos próbálkozások azonban eddig nem eredményeztek megfelelő sebességgel működő berendezést. Egy másik lehetséges út a



anódon  $\text{Na(Hg)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}$

katódon  $1/4\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{OH}^-$

átalakítás, amely kb. 2,2 V feszültséget adna, azonban ez az eljárás is csak kísérleti állapotban van jelenleg.

### Diafragmás eljárás

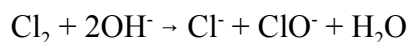
A higanyszennyezés elkerülésével kapcsolatos erőfeszítések a diafragmás eljárás elterjedését segítették elő. A diafragmás eljárás lényegében a legutóbbi évekig változatlan volt. A legkorszerűbbnek tekintett berendezés a DSA anódok kifejlesztésének eredménye.

A diafragmás eljárásnál azbeszt diafragmával elválasztott anód és katódtér segítségével közvetlenül hidrogén- és klórgázt állítanak elő. A cellában

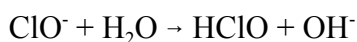
	$E^0$	$E$ (2000 $\text{Am}^{-2}$ )
anódon: $\text{Cl}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + \text{e}$	1,27	1,35 (DSA)
katódon: $\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{OH}^- + 1/2 \text{H}_2$	-0,89	-1,25 (acél)
Cellafeszültség:	2,18	2,6 V

reakciók mennek végbe.

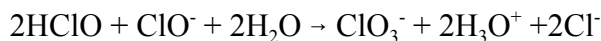
Nátrium-hipoklorit és nátrium-klorát elektrolitikus előállításánál az elektródokat egymáshoz közel helyezik el. Az anódon képződő klór a hipoklorit előállításánál



reakció szerint reagál el. A keletkezett hipoklorit egy része hidrolizál



és a képződő hipoklórossav a hipoklorit ionnal magasabb hőmérsékleten klorátképződéssel reagál.



Klorát előállításánál az üzemi körülményeket úgy választják meg (savanyú közeg és magas hőmérséklet), hogy az utóbbi reakció kerüljön előtérbe.

### 14.3.2 Vízbontás, rézfinomítás, alumíniumelőállítás

Az elektrolitikus vízbontás fontos eljárás mind a nagy tisztaságú hidrogén és oxigén gyártás, mind az atomipar számára szükséges nehézvíz előállítása szempontjából. A folyamatnál az

áramvezetést kénsav vagy nátriumhidroxid biztosítja. Az elektrolízist acél cellában, vas-nikkel ötvözetből készült elektródokkal végzik 60-70 °C-on. A gázok keveredésének megakadályozására diafragmát alkalmaznak.

A vizes közegű elektrolízisek fontos részét képezik a fém tisztítások, elsősorban a rézfinomítás. A rézkohóból csak 97-99%-os tisztaságú réz nyerhető. Ezt anódként kapcsolva réz-szulfát oldatban elektrolizálják és 99,90-99,99% tisztaságú rezet választanak le. A rézfinomításnál különös gondot kell fordítani a változó vegyértékű fémekkel kapcsolatban már említett ama jelenségre, hogy a réz, és ionjai között három egyensúlyi potenciál alakul ki:



valamint a



egyensúly áll be.

A potenciálsorrend következményeként, ha az oldat  $\text{Cu}^+$  ionokat nem tartalmaz az elektrolízis megindításakor, akkor az anód  $\text{Cu}^{2+}$  ionok képződése közben oldódik. Az anód polarizációjával  $\text{Cu}^+$  ionok képződése is megindul és koncentrációjuk a töményebb  $\text{CuSO}_4$  oldatban nagyobb lesz. A kuproionok képződésével az oldatban az előbbi egyensúly fordított irányba tolódik el és ún. "anódiszap" alakjában fémréz válik ki, amely az anódról lehulló szennyezéseket is tartalmazza. A  $\text{Cu}^+$  és  $\text{Cu}^{2+}$  ionok közötti egyensúly beállása esetén a három átalakulás potenciálja egyenlő lesz, és a  $\text{Cu}^{2+}$  redukciója nemcsak fémrezt, hanem  $\text{Cu}^+$  ionokat is létrehoz, jelentősen csökkentve az áramkihasználást.

A szerves iparban a vizes közegű elektrolízisek mellett olvadékokból történő fémleválasztás is hasonló fontosságú. Az alkáli és alkáliföldfémek előállítása ilyen megoldással valósul meg. Az alumínium előállításának fontossága nem igényel hangsúlyozást. Az alumínium gyakorlati alkalmazásának elterjedése csakis az elektrolitikus előállítás megvalósítását követően következhetett be.

Az alumíniumot kriolitban ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) oldott alumínium-oxid elektrolízisével 950 °C-on nyerik. A kriolit oldószerként az alumínium-oxid olvadáspontját csökkenti, és a folyamat során változatlan marad. Az olvadék kb. 18% timföld és kb. 82% kriolit tartalmú, és állandó összetételét timföld adagolásával biztosítják. Az olvasztáshoz szükséges hőt a Joule-féle hő szolgáltatja.

A cella katódja szén. A cella alján összegyűlő alumíniumot az oxid olvadék megvédi az oxidációtól. Az ún. Söderberg-anód belseje gázmentesített antracit és kátrány keveréke, amelyet alumínium cső vesz körül. Az anód a cellában képződik, amikor a keverék kiszárad és felizzik. Az elektrolízisnél fejlődő oxigén elégeti a szenet, ezért pótlásához meghosszabbítják az alumínium

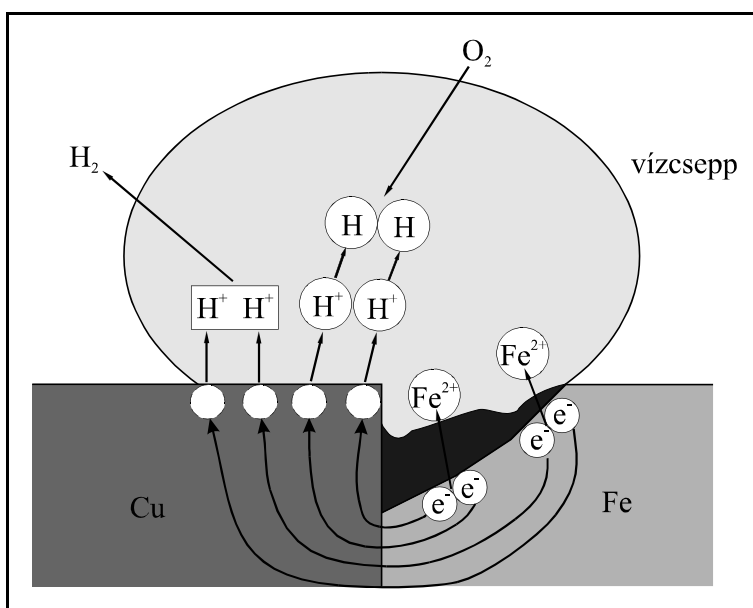


köpenyt, megtöltik masszával és folyamatosan süllyesztik az olvadékba.

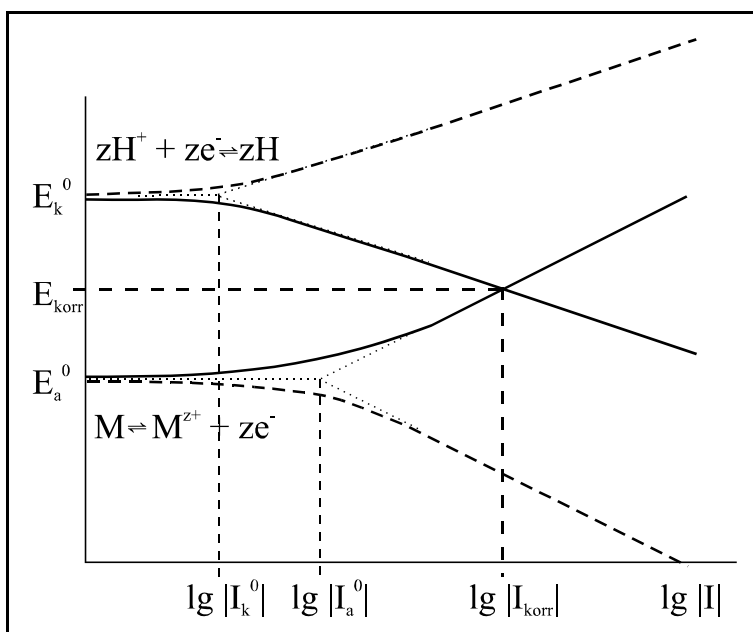
A szerves vegyipar az elektrokémiai eljárások alkalmazása szempontjából rendkívül sok lehetőséget biztosít. A megvalósított eljárásokat tekintve is messze meghaladná e jegyzet kereteit a felsorolás is. Bár a szerves vegyületek elektrokémiai átalakítása régi múltra tekint vissza, az intenzívebb kutatómunka a reakciók sajátosságainak feltárására csak a II. világháború utáni években indult meg. A vizsgálatok a gyakorlati alkalmazás realizálhatóságán túlmenően tudományos szempontból is fontos fogalmak megvilágításához vezettek, mint pl. az elektrokatalízis fogalma.

#### 14.4 Elektrokémiai korrózió

Az elektrokémiai korrózió alapjában véve a keverékelektrodok egyensúlyra való törekvésének következménye. A keverékelektroddal kapcsolatban láttuk, hogy az egyensúlyi helyzetüket a különböző szabadentalpiájú komponensek ionjainak megfelelő koncentrációviszonya jellemzi. Korrózió esetén a környezeti hatásoknak kitett fém felületén nedvesség hatására ún. lokálem jön létre (14.2 ábra). A lokálem teljes értékű galvánelem, amelynél a rövidre zárt elektródok közös potenciált vesznek fel az oldattal szemben. A lokálem negatív pólusán fémoldódás, pozitív pólusán általában hidrogénfejlődés megy végbe. Tételezzük fel, hogy a lokálem réz és vas komponensekből áll. A lokálem komponenseinek megfelelő réz- és vaselektrodot készítsük el, és ezeket olyan galvánelemmé építsük össze, amelynek folyadéka a korróziót előidéző felületi nedvességgel azonos



14.3 ábra Cu-Fe lokálem



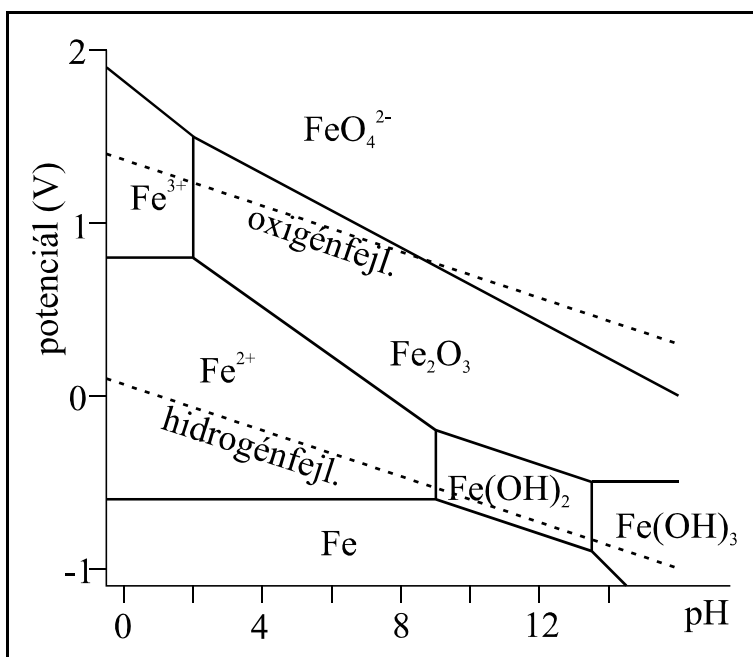
14.2 ábra Evans diagram

összetételű. Csökkentsük a galvánelem pólusai között a külső áramkör ellenállását, és mérjük az elemen átfolyó áramot, valamint az elektródok potenciálját egy alkalmasan megválasztott referenciaelektóddal szemben. Az ellenállás csökkentésével az elektródok potenciálja közelít egymáshoz, és rövidre zárt állapotban egyenlő lesz. A rövidre zárt állapot megfelel a korrózió állapotának. A galvánelemen átfolyó áram a korróziós áram, a közös potenciál a korróziós potenciál. Ha az áram értékét külső áramforrás felhasználásával tovább növeljük, akkor az elektródok további polarizációjának sajátosságait vizsgálhatjuk. Az áram-potenciál adatokból megszerkeszthető diagram (Evans-féle diagram) a szokásos ábrázolási mód korróziós viszonyok jellemzésére (14.3 ábra). A korrózió sebességét az anódos vagy a katódos folyamat határozza meg attól függően, hogy melyik a gátoltabb. A két reakciót külön-külön kell tanulmányoznunk a bruttó kinetika értelmezéséhez.

A vizsgálat egyik módja az, hogy a korrodeáló fémet megfelelő irányú áram segítségével anódosan vagy katódosan polarizáljuk, és ezzel az anódos vagy a katódos folyamatot segítjük elő a másikkal szemben. A két reakció kinetikájának sajátosságai alapján következtethetünk arra, hogy melyik tekinthető sebességhatározónak. Mivel a korrodeáló fémen külső áram nem folyik, ha az anódos és a katódos átalakulás egyenlő sebességű, ezért a külső polarizáló áram megindítása csak a korróziós áramnál nagyobb áramértékhez tartozó polarizációs viszonyokat tárja fel.

Az elektrokémiai korrózió termosztatikai alapjaira vonatkozó sajátosságokat legegyszerűbben és legáttekinthetőbben a Pourbaix-féle potenciál-pH diagramban foglalhatjuk össze. Egy Pourbaix diagram fém-víz rendszerben kialakuló fázisok és reakciók összességét tartalmazza. Példaként szolgáljon az Fe-H<sub>2</sub>O rendszer diagramja (14.4 ábra).

A diagramon a Fe-H<sub>2</sub>O rendszer reakcióiból származó anyagok stabilitási területeit tüntetjük fel az elektródpotenciál és a pH függvényében. Az egyes anyagok stabilitási területeit elválasztó vonalak jelölik azokat az E és pH értékeket, amelyeknél az átalakulás bekövetkezik. Azok a redoxi folyamatok, amelyekben H<sup>+</sup> vagy OH<sup>-</sup> nem vesz részt, a pH-tól független potenciálúak (mint pl.  $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) és azok a folyamatok, amelyekben nincs töltésátvitel, a potenciáltól független



14.4 ábra Fe-H<sub>2</sub>O rendszer Pourbaix diagramja

egyenesek (pl.  $\text{Fe(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$ ). A Fe stabilitási területén korrózió nem játszódik le, viszont Fe<sup>2+</sup>

stabilitási területének megfelelő potenciál és pH értékek kialakulása esetén a fém vas instabilis állapotot jelent, és ezért oldódik. A korrózió elleni védekezés ezért a fémes állapot stabilitását biztosító körülmények kialakítását teszi szükségessé.