

## Általános és szervetlen kémia Laborelőkészítő előadás VII-VIII. (október 17.)

Az elektródok típusai

A standardpotenciál meghatározása a cink példáján

Számítási példák galvánelemekre

Koncentrációs elemek

A gyakorlatban használt galvánelemek

A vas(II)-szulfát és a  $\text{KNO}_3$  előállítása

A galváncella működése elektrolizáló cellaként

Elektródreakciók standard- és formálpotenciálja

Az elektrolízis

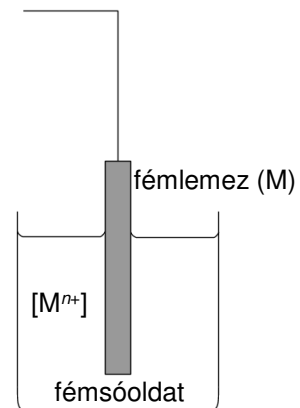
### Az elektródok típusai I.

#### 1. Elsőfajú fémelektródok

• Általánosan:

Félcella-diagram:  $\text{M}^{n+} (c \text{ mol/dm}^3) \mid \text{M}_{(s)}$

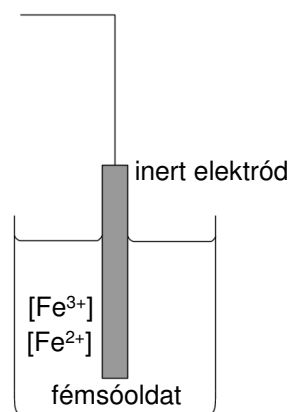
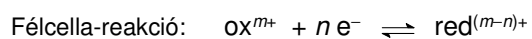
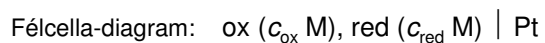
Félcella-reakció:  $\text{M}^{n+} + n e^- \rightleftharpoons \text{M}$



## Az elektródok típusai II.

### 2. Redoxielektrodok

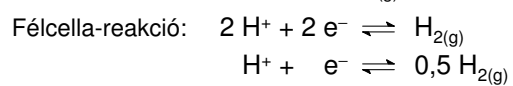
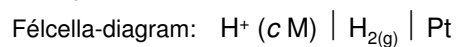
- Általánosan:



## Az elektródok típusai III.

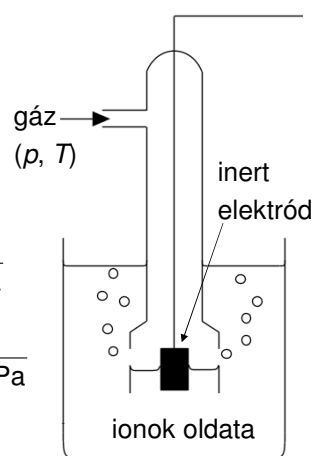
### 3. Elsőfajú gázelektrodok

- Hidrogénelektrod:



Tetszőleges  $T, p$ : 
$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2} / 10^5 \text{ Pa}}$$

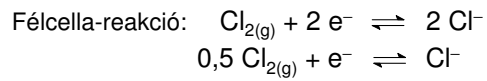
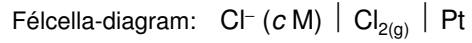
$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, p$ : 
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2} / 10^5 \text{ Pa}}$$



### Az elektródok típusai IV.

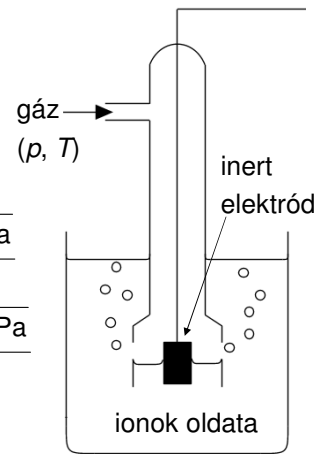
#### 3. Elsőfajú gázelektrodok

- Klórelektrod:

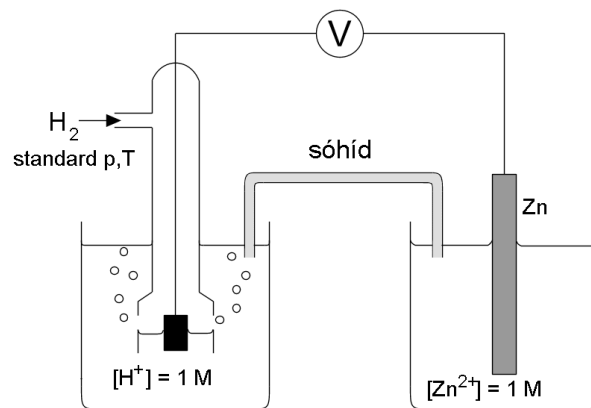


Tetszőleges  $T, p$ : 
$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p_{\text{Cl}_2} / 10^5 \text{ Pa}}}{[\text{Cl}^-]}$$

$T = 25\text{ }^\circ\text{C}, p$ : 
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\sqrt{p_{\text{Cl}_2} / 10^5 \text{ Pa}}}{[\text{Cl}^-]}$$



### A cink standardpotenciáljának meghatározása



Celladiagram:

Cellareakció:

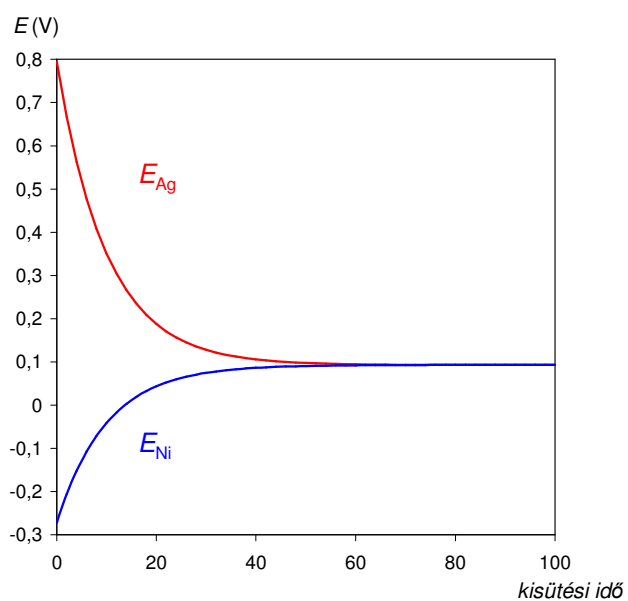
### Számítási példa Ni/Ag galvánelemre I.

A következő galváncellát állítjuk össze:  $\text{Ni} \mid \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 (0,5 \text{ M}) \parallel \text{AgNO}_3 (0,8 \text{ M}) \mid \text{Ag}$   
Milyen folyamatok mennek végbe az elektródokon és mekkora az elektromotoros erő 25 °C-on, ha  $E^\circ(\text{Ni}) = -0,26 \text{ V}$  és  $E^\circ(\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$  ?

Mekkora a cellafeszültség a működés közben, amikor az  $[\text{Ag}^+]$  a negyedére csökkent?

### Számítási példa Ni/Ag galvánelemre II.

Mekkora a két elektród közös potenciálja, amikor a galvánelem kimerül?



### Számítási példa Ni/Ag galvánelemre III.

Számítsuk ki a reakció egyensúlyi állandóját a kimerült galváncella adataiból !



$$K = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = ?$$

### Számítási példa Sn/Pb galvánelemre I.

A következő galváncellát állítjuk össze:  $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} (0,1 \text{ M}) \parallel \text{Pb}^{2+} (1,5 \text{ M}) \mid \text{Pb}$   
Milyen folyamatok mennek végbe az elektródokon és mekkora az elektromotoros erő 25 °C-on, ha  $E^\circ(\text{Sn}) = -0,136 \text{ V}$  és  $E^\circ(\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$  ?

Mekkora a két elektród közös potenciálja, amikor a galvánelem kimerül?

### Számítási példa Sn/Pb galvánelemre II.

A következő galváncellát állítjuk össze:  $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} (0,1 \text{ M}) \parallel \text{Pb}^{2+} (1,5 \text{ M}) \mid \text{Pb}$   
 $E^\circ(\text{Sn}) = -0,136 \text{ V}$  és  $E^\circ(\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$ .

Mekkora a cellareakció egyensúlyi állandója és mekkorák az egyensúlyi ionkoncentrációk a galvánelem kimerülése után?

### Számítási példa Sn/Pb galvánelemre III.

A következő galváncellát állítjuk össze:  $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} (1,5 \text{ M}) \parallel \text{Pb}^{2+} (0,1 \text{ M}) \mid \text{Pb}$   
Milyen folyamatok mennek végbe az elektródokon és mekkora az elektromotoros erő  $25^\circ\text{C}$ -on, ha  $E^\circ(\text{Sn}) = -0,136 \text{ V}$  és  $E^\circ(\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}$  ?

### Sn/Pb galvánelem – összefoglalás

celladiagram:  $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} (c_1 \text{ M}) \parallel \text{Pb}^{2+} (c_2 \text{ M}) \mid \text{Pb}$

cellareakció:  $\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$

$$E_{\text{MF}} > 0$$

$$E_{\text{MF}} = 0$$

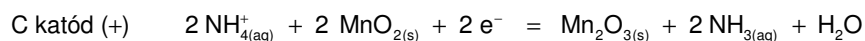
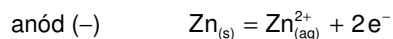
$$E_{\text{MF}} < 0$$

### Koncentrációs elemek

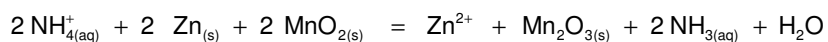
A következő galváncellát állítjuk össze:  $\text{Ni} \mid \text{NiCl}_2 (0,001 \text{ M}) \parallel \text{NiCl}_2 (0,5 \text{ M}) \mid \text{Ni}$   
Milyen folyamatok mennek végbe az elektródokon és mekkora az elektromotoros erő 25 °C-on, ha  $E^\circ(\text{Ni}) = -0,26 \text{ V}$ ?

## A gyakorlatban használt galvánelemek I.

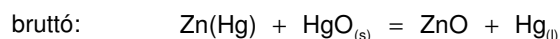
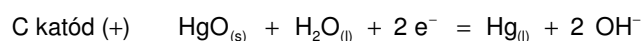
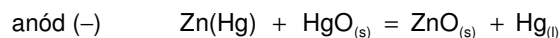
### 1. Leclanché elem: Zn / C / MnO<sub>2</sub> szárazelem



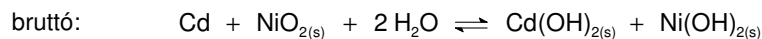
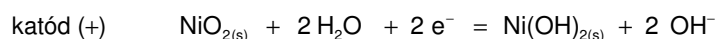
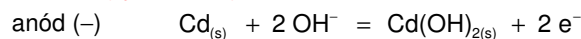
elektrolit:  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  keményítővel pasztává gyúrva



### 2. Hg/Zn gombelem (Ruben-Mallory)

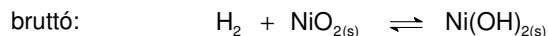
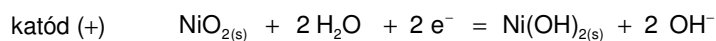
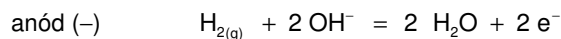


### 3. Ni/Cd elem (újratölthető)



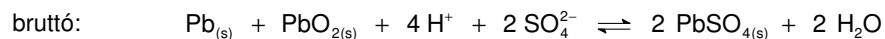
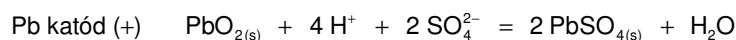
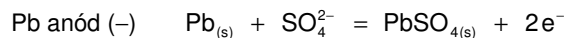
## A gyakorlatban használt galvánelemek II.

### 4. Nikkel-fém-hidrid, NiMH (újratölthető, 1983-)



- hidrogén tárolása: intermetallikus ötvözetben hidridként, pl.  $\text{LaNi}_5\text{H}_7$

### 5. Ólomakkumulátor (újratölthető)



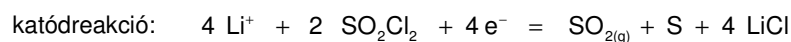
- 6 db 2 V cella sorbakapcsolva: 12 V
- a cellareakció kénsavat fogyaszt  $\Rightarrow$  1,2 g/cm<sup>3</sup> elektrolitsűrűség felett jó az akku.
- az  $E_{MF}$  hőmérsékletfüggése igen kicsi: 25  $\rightarrow$  40 °C: -6 mV, -0,05%
- az újabb típusok elektrolitoldat helyett elektrolitgél tartalmaznak



### A gyakorlatban használt galvánelemek III.

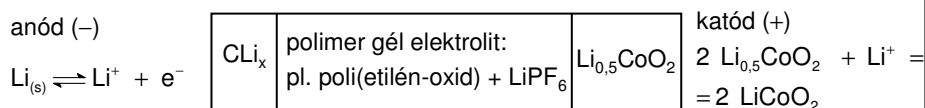
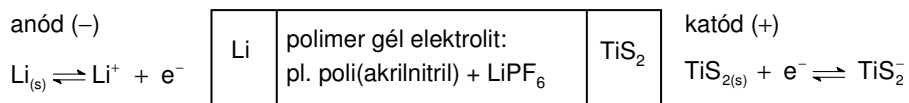
#### 6. Li-ion elemek (~3 V, újratölthető)

- Li-anód, szénpaszta katód,  
elektrolit: tionil-kloridban ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) oldott  $\text{Li}[\text{AlCl}_4]$



#### 7. Szilárd fázisú Li-ion elemek (~3 V, újratölthető)

- polimer Li-ion elemek

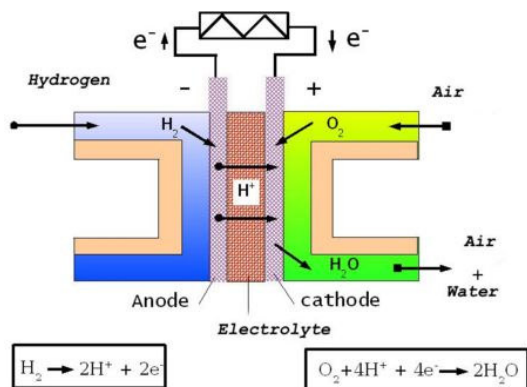


- pacemaker: anód Li, katód poli(2-vinilpiridin) és jód keveréke, elektrolit: szilárd LiI

### A gyakorlatban használt galvánelemek III.

#### 8. Tüzelőanyag-elemek (fuel cells): a környezetbarát elektrokémiai áramforrások

- nem tárol kémiai energiát,  $\text{H}_2$  és  $\text{O}_2$ -gáz folyamatos betáplálás után katalizátor segítségével, kontrollált körülmények között reagálnak



- hőerőgépek: kb. 40% hatásfok, tüzelőanyag-elemek: 80-90% !

- Nafion membrán: perfluorozott polimer, szulfonát csoportokkal protonvezető

- foszforsav tüzelőanyag-elem: lakóházak fűtése!

### A vas(II)-szulfát előállítás

- főreakció:
- mellékreakció:

elkerülése: savanyítás

majd szinproporcio fémvassal:

- Az oxidációra való hajlam általánosan jellemző a vas(II)-sókra.
- Oxidációra legkevésbé hajlamos vas(II)-só a Mohr-só:

### Egyensúlyi reakciók teljessé tétele

#### 1. A keletkező vegyületek egyike más fázisba kerül:

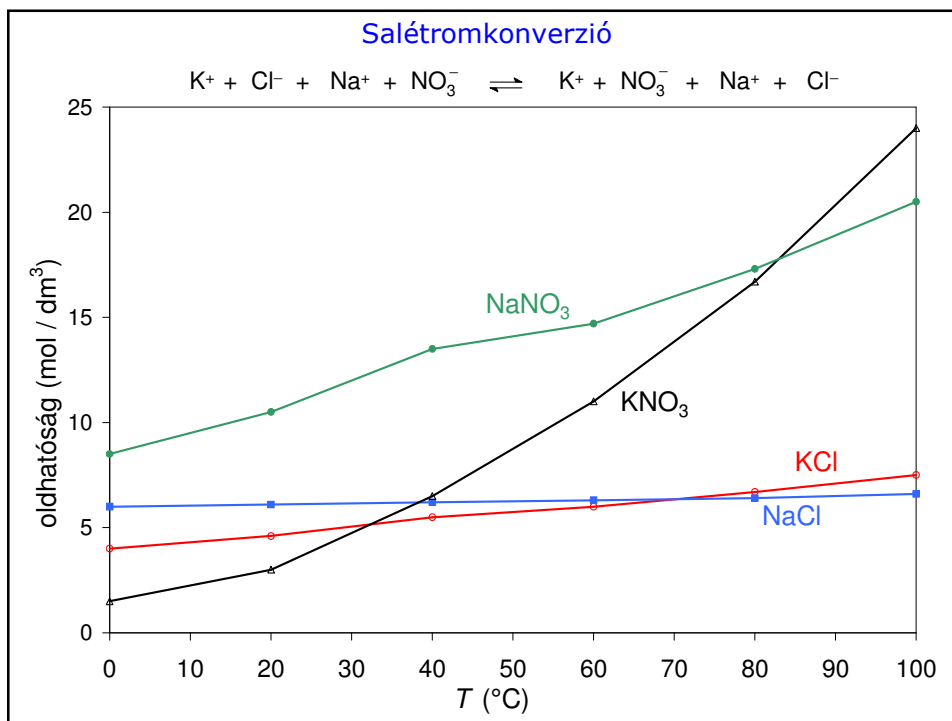
a, csapadék kiválása:

b, gázfejlődés:

#### 2. Oldható, de rosszul disszociáló termék (gyenge elektrolit) képződik:

a, közömbösítés:

b, komplexképződés:



### A galvánsejta működése elektrolizáló cellaként

- Galvánsejta standard réz- és klórelektrodából:



- Önként végbemenő folyamatok a **galvánelemben**:

anódon (-) oxidáció:

katódon (+) redukció:



anódon (+) oxidáció:

katódon (-) redukció:

- Bomlásfeszültség:** az a legkisebb külső feszültség, amellyel tartós elektrolízis megvalósítható.

### Anód- és katód folyamatok CuSO<sub>4</sub>-oldat elektrolízisékor

- CuSO<sub>4</sub>-oldatba rézelektrod és indifferens grafit-elektrod merül.

- Ha a rézet kapcsoljuk anódnak,

rézanódon (+) oxidáció:

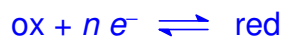
grafitkatódon (-) redukció:

- Ha a grafitot kapcsoljuk anódnak,

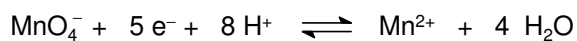
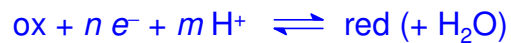
grafitanódon (+) oxidáció:

rézkatódon (-) redukció:

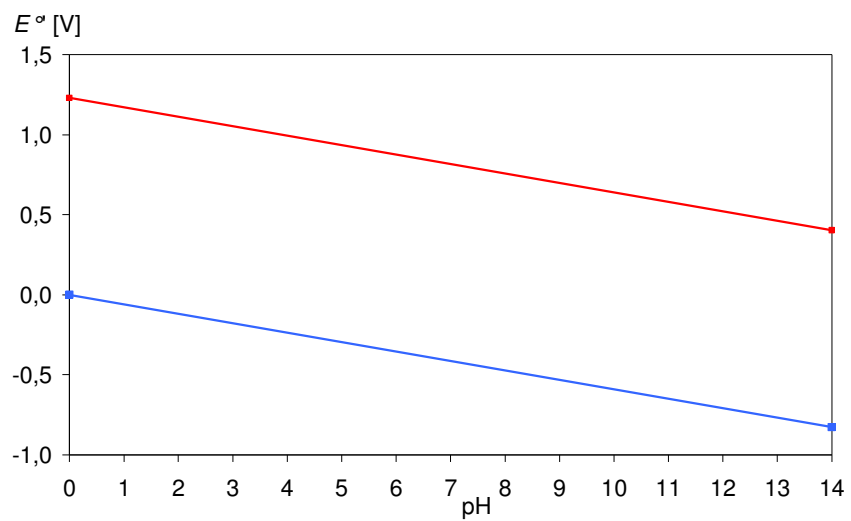
### Elektródreakciók standard- és formálpotenciálja



$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$



### Az elektródfolyamatok határai vizes oldatban



### Elektrolízis: mi történik a katódon és anódon?

Ez függ:

Anódon (+) a kevésbé pozitív elektródreakció várható, pl.  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$

Katódon (-) a kevésbé negatív elektródreakció várható, pl.  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$

## NaCl elektrolízisének összefoglalása

anódon (+) oxidáció

katódon (-) redukció

híg vizes oldatban:

töményebb vizes oldat

- diafragmával:

- diafragma nélkül:

- Hg-katódon:

olvadékban:

## Elektródreakciók összefoglalása

anódon (+) oxidáció

katódon (-) redukció

### Az elektrolízis gyakorlati jelentősége

- alkáli-halogenidek elektrolízise  
(alkálifémek,  $\text{Cl}_2$ , erős bázisok, halogén-oxosavak sóinak előállítása...)
- timföldolvadék elektrolízise – alumíniumgyártás:
  - katód:
  - grafit anód:
- korróziótól védő réteg előállítása fémfelületen – alumínium eloxálása:
  - alumínium anódos oxidációja:
- nagytisztaságú (>99,5%) réz előállítása elektroraffinálással:
  - szennyezők: Ag, Au, Zn, Fe, ...
  - anódon:  $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$
  - katódon:  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$
- fémbevonatok (Cr, Ni, Ag, ...) készítése (galvanizálás)
- a víz elektrolízise:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  ... előállítása, feldúsítása

### Az elektrolízis kvantitatív leírása

- elektromos töltés:  $Q = I \cdot t$   
 $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s} \quad (1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C})$



(1791-1867)

#### Faraday törvényei (1834)

1. „Az átalakult anyag tömege arányos az áthaladt töltéssel”

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t$$

$k$  = elektrokémiai egyenérték [g / C]

2. „1 mol  $z$  töltésű ion semlegesítéséhez  $z \cdot 96500 \text{ C}$  töltés szükséges”

tehát 1 mol elektron töltése:  $1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$

P1. Egy kénsavoldat elektrolízisekor  $1567 \text{ cm}^3$  normálállapotú durrangógáz fejlődik. Hány C töltés haladt át a cellán? Mennyi ideig tartott az elektrolízis, ha azt  $2 \text{ A}$  árammal végeztük?

P2. Egy platinasó vizes oldatát  $2,50 \text{ A}$ -es árammal  $2$  óráig elektrolizálva a katódon  $9,09 \text{ g}$  elemi Pt válik le. Mi volt a Pt-ionok töltésszáma az oldatban?  $A(\text{Pt}) = 195,1 \text{ g/mol}$



P3. Két sorbakapcsolt elektrolizáló cellán 225 percig áramot vezetünk át. Az egyik cella  $\text{AgNO}_3$ -oldatot tartalmaz, ebben 4,44 g ezüst válik ki a katódon. Hány g réz válik le és hány  $\text{cm}^3$  standardállapotú  $\text{O}_2$  fejlődik eközben a másik,  $\text{CuSO}_4$ -oldatot tartalmazó cellában? Mekkora áramerősséggel dolgoztunk?  $A_r(\text{Cu})=63,54$   $A_r(\text{Ag})=107,9$

P4. KCl oldat diafragma nélküli elektrolízisével  $\text{KClO}_3$ -ot állíthatunk elő. Számítsuk ki, 100 A áramerősség mellett 8 óra alatt hány kg  $\text{KClO}_3$ -ot ( $M = 122,6$  g/mol) lehet termelni, ha az áramkihasználás 85%?