

Elektrokémia és redoxi reakciók iránya

(18. fejezet)

Bevezető

Az **elektrokémia** az **elektromos áram és a kémiai reakciók kapcsolatával foglalkozik**. **Elektromos áramnak** nevezzük **töltéssel rendelkező részecskék egyenletes áramlását**. Nem csak az elektronok áramlását kell feltételeznünk a meghatározás alapján, hanem minden olyan részecskéét, amelynek töltése van, pl. ionok. *A részecskék áramlásának iránya szerint megkülönböztetünk váltakozó (AC) és egyenáramot (DC). Az első esetben a részecskék mozgásának az iránya váltakozó, míg a másodiknál állandó.* A definíció értelmében tehát **az áram kialakulásához elengedhetetlen a töltéssel rendelkező résecskék jelenléte**. Általánosságban három csoportba szokás osztani az **anyagokat áramvezetés szempontjából**:

- **vezető**
- **szigetelő**
- **félvezető.**

A **vezetők** szobahőmérsékleten viszonylag **kis ellenállással képesek az elektromos áramot vezetni**, vagyis található bennük olyan töltéssel rendelkező részecske, amely mozogni is képes. **Ilyen anyagok a fémek, ionkristályos vegyületek, grafit stb.** A **fémek delokalizált elektronjaiknak köszönhetően vezetik** az áramot, méghozzá némelyik elég jól (legjobban az ezüst, de a réz is meglehetősen jól). Az **ionkristályos vegyületek** is vezetik az elektromos áramot, de **csak olvadék vagy oldott formájukban, szilárd állapotban nem**. Ez azért van, mert szilárd állapotban a rácsban lévő ionok helyhez kötöttek, és a nagy rácsenergia miatt nem tudnak szabadulni. Megolvasztva vagy feloldva azonban lehetőség nyílik számukra az egyen- vagy váltakozó irányú áramlásra, hiszen szabadon tudnak mozogni. *Modern technológiáknak köszönhetően a tudósok már olyan anyagokat is képesek előállítani, amelyek ellenállása közelít a nullához, vagyis kiemelkedően jól vezetik az áramot, ezek a szupravezetők.*

A **szigetelők** olyan anyagok, amelyek **nem**, vagy csak nagyon kis mértékben (elhanyagolhatóan) **vezetik az elektromos áramot**, mert nem tartalmaznak töltéssel

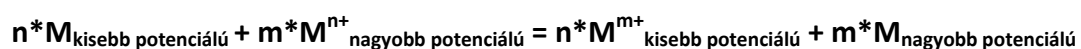
rendelkező részecskét, vagy ha igen, akkor azt olyan állapotban, hogy nem képes mozogni (pl. szilárd ionkristályos anyagok). **Ezek ellenállása nagy.** Ilyenek például a **műanyagok, gumi, üveg** stb. Érdeemes tudni, hogy a desztillált víz igen rossz elektromos vezető (mondhatni szigetelő), de ha elkezdjük sózni, vezetése javul, sőt bizonyos sómennyiség után már elég jó vezetőnek bizonyul.

A félvezetők olyan anyagok, amelyek ellenállása a vezetők és a szigetelők közé esik. Szobahőmérsékleten általában inkább a szigetelők közé sorolhatók. Van azonban egy különleges tulajdonságuk: a hőmérséklet emelésével vezetőképességük exponenciálisan nő, vagyis ellenállásuk csökken. Ez a fémekével ellentétes viselkedés. Elemek közül ilyen a szilícium, germánium, vegyületek közül pedig a szilícium-karbid (SiC) vagy a gallium-arzenid (GaAs).

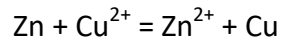
Az elektrokémia tudományának két fő vizsgálódási területe a galvánelemek és az elektrolízis témaköre.

Galvánelemek

A galvánelemek kémiai reakció lévén elektromos áramot termelnek. Amikor egy redoxireakció lejátszódik, akkor elektronátmenet történik. Mivel az elektron töltéssel rendelkező részecske, ezért az ilyen reakciók áramtermelésre alkalmasak. Ha egy kisebb standard elektródpotenciálú (lásd a definíciót később) fémet egy nagyobb standard elektródpotenciálú fém ionjait tartalmazó oldatába merítjük, akkor reakció fedezhető fel. Konkrét példával élve, ha egy cinklemez réz(II)-szulfát-oldatba merítünk, akkor a cink felületén rézkiválást tapasztalunk. A cink kisebb standard elektródpotenciálú, mint a réz, ezért elektronokat képes átadni a rézionoknak. Ez nem véletlen, általánosságban igaz a fémek halmazára, hogy a kisebb standard elektródpotenciálú fém képes redukálni (vagyis elektront átadni, elektronfelvételre készíteni) a nagyobb standard elektródpotenciálú fém ionját. A reakció általánosan felírva:



A cink és réz esetére felírva:



Vagyis a fém cink tömege csökken, mert ion képződik belőle és oldatba megy, azonban a fém réz tömege nő, hiszen kiválik a szilárd fázisba. Miért jó ez nekünk?

A galvánelemek működése ilyen kémiai reakciókon alapul, azonban az ő esetükben az áramtermelés célja érdekében meg kell oldani az elektronvándorlást. Amikor csak egy térben végezzük a reakciót (mondjuk egy főzőpohárban, mint a fenti esetben), akkor a cink és réz közötti elektronátmenetet nem tudjuk felhasználni áramtermelésre. **Ha azonban a redoxireakciót térben szétválasztjuk elemeire, akkor galvánelemet tudunk létrehozni.** A cink és réz eseténél maradván **a szétválasztás** a következő módon történik: egy főzőpohárba cinkionokat tartalmazó oldatba (**ZnSO₄ oldat**) **fém cinket helyezünk**, egy másik főzőpohárba pedig réz(II)-ionokat tartalmazó oldatba (**CuSO₄ oldat**) **fém rezet helyezünk**. Ilyenkor természetesen semmi nem történik, mert a réz és cink térben el van választva (nem képesek az elektronok átjutni a rézhez). Ha azonban **a két rendszert egy fémes vezetővel és egy sóhíddal vagy diafragmával összekötjük**, akkor reakciót tapasztalunk. Ha a fémes vezetőbe egy feszültségmérőt iktatunk, akkor meg tudjuk állapítani, hogy mekkora feszültségkülönbség van a két félcella között. **A réz- és cinkelektrodokból készült elemet hívják Daniell-elemnek.**

A galvánelemek megértéséhez szükséges alapfogalmak

Elektród:

Oldattal érintkező fémes vezető (anyaga elsősorban fém és grafit). Galvánelemknél vagy elektrolizáló cellában, egyszerűbb esetekben mindig két elektród található: anód és katód. Az anódon mindig oxidáció, vagyis elektronleadás, a katódon pedig redukció, vagyis elektronfelvétel történik.

Félcella:

Galvánelem esetén az egyik elektrolitot és a belemerülő elektródot nevezik félcellának. Ha két félcellát összekötünk a megfelelő módon (fémes vezetővel és diafragmával), akkor galvánelem hozható létre.

Sóhíd:

A galvánelem azon része, amely a két félcellát összeköti, és biztosítja a köztük lévő áramvezetést. A sóhíd szabadon mozgó ionokat tartalmaz.

Diafragma:

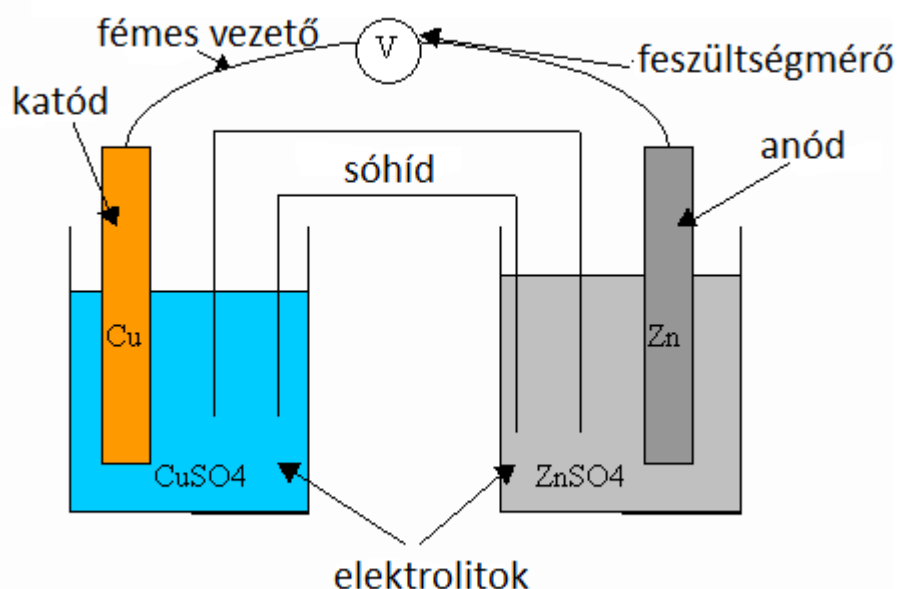
Szerepe a sóhídéhoz hasonló, azonban ez már egy modernebb megoldás. Ez egy olyan féligáteresztő hártya, amely biztosítja, hogy a galvánelem két félcellájának az oldatai (elektrolitjai) érintkezzenek egymással, azonban a keveredésüket megakadályozza.

Fémes vezető:

Egy fémszál, amely összeköti az elektródokat, ezáltal biztosítja a köztük lévő elektronátmenetet.

Elektrolit:

Szabadon mozgó, töltéssel rendelkező részecskéket (ionokat, elektronokat) tartalmazó oldat vagy olvadék, amely biztosítja az áramvezetést.



A Daniell-elem

Daniell-elem esetében a két elektród cink- és rézlemez. Az anód szerepét a

cinkelektrod játssza. Ez az elektrod **saját ionjait tartalmazó oldatba merül, cinkszulfát** oldatba. Ez a galvánelem **negatív pólusa, és itt oxidáció** történik. A rézlemez szintén **saját ionjait tartalmazó oldatába merül, réz(II)-szulfát-oldatba, ő a katód, és egyben a galvánelem pozitív pólusa. A rézelektrodon redukció** történik.

Az **elem működése** a következő módon történik: a **cinklemez atomjai elektront adnak le** (oxidálódnak), és a belőlük keletkező ionok a cinkszulfát-oldatba mennek, hátrahagyva elektronjaikat a lemezen. **Az elektronok a fémes vezető felé kezdenek el vándorolni,** és – áthaladva azon, illetve a feszültségmérőn – **átmennek a rézlemezre.** A rézlemezen végigjutva elérnek a rézszulfát-oldathoz, ahol a benne lévő **réz(II)-ionok felveszik az elektronokat (redukálódnak), és kiválnak a rézlemez felületén.** A cink oxidációja és a réz(II)-ionok redukciója a szilárd elektrodok és az elektrolit oldatok határfelületén történik, vagyis ezek **heterogén fázisú reakciók.** *(A reakció, jelen esetben az oxidáció és a redukció nem egyetlen fázisban megy végbe, hanem két fázis határfelületén. Ha egyetlen, például oldatfázisban menne végbe, akkor homogén fázisú lenne a reakció).* **A két elektrod között fellépő maximális potenciálkülönbséget a galvánelem elektromotoros erejének nevezzük.** Jele: E_{MF} , **mértékegysége: V (Volt).** Kiszámítása standard állapotban a következő módon történik:

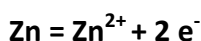
$$E_{MF} = \epsilon^0_{\text{katód}} - \epsilon^0_{\text{anód}}$$

Vagyis a nagyobb (katód) standard elektrodpotenciálú elektrod standard elektrodpotenciáljából kivonjuk a kisebbét (anód). A Daniell-elem esetén ez a következő módon zajlik:

$$E_{MF} = \epsilon^0_{\text{réz}} - \epsilon^0_{\text{cink}} = 0,35 - (-0,76) = 1,11 \text{ V}$$

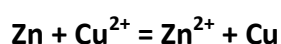
Galvánelemek esetén fontos pontosan ismerni és leírni az elektrodokon végbemenő folyamatokat, amely szemlélteti az elem működését:

- Az **anódon** (oxidáció): $\text{Zn} - 2 e^- = \text{Zn}^{2+}$, mivel negatív előjelet nem szokás használni kémiai reakciók felírásakor, ezért az egyenletet át kell rendezni a következő módon:

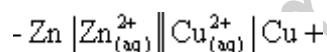


- A **katódon** (redukció): $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$

Az egész folyamatot leíró egyesített, úgynevezett **bruttó reakcióegyenlet**:



Az elektrokémiai cellák (galvánelemek és elektrolizáló cellák) **szemléltető leírására a celladiagramm szolgál**. A celladiagrammot **balról jobbra kell olvasni és követi az áram folyásának az irányát**. A Daniell-elem esetén a celladiagramm a következő módon írható fel:



A függőleges egyenes vonal a határfelületeket (pl. az elektród és az oldat között, amelybe merül, cink/cinkszulfát és réz/rézsulfát), **a dupla vonal pedig az elektrolitoldatok között lévő diafragmát vagy sóhidat jelöli**. Olvasása a következő módon zajlik: A negatív pólusú cinklemez atomjai elektront adnak le, és cinkionná oxidálódnak. A fémes vezetők keresztül az elektronok a másik félcellába jutva a rézionok felveszik őket, és fém rézzé redukálódnak.

Galvánelemet a Daniell-elemhez hasonlóan **más fémekkel is létre lehet hozni**. Általánosságban igaz, hogy mindig a **nagyobb standard elektródpotenciálú fém lesz a katód**, a **kisebb pedig az anód, vagyis a nagyobb standard elektródpotenciálú fém ionja fog felvenni elektront a kisebb standard elektródpotenciálú fémtől**. A félcellák között mérhető elektromotoros erő jellemző lesz a két fém egymáshoz viszonyított redukáló tulajdonságára.

A galvánelemekről a YouTube csatornámon találsz egy videót, érdemes megnézni. A YouTube csatornám neve: LenartChem.

A videó linkje: <https://www.youtube.com/watch?v=133NTAaR7nk&t=3s>

Standard elektródpotenciál

A standard elektródpotenciál értékek megmutatják nekünk két redoxirendszer egymáshoz viszonyított redukáló képességét. Jelölésére a görög abc **epszilonját (ϵ^0)** szokás használni, de sok helyen csak E betűvel jelölik: ϵ^0 , **mértékegysége V** (volt). Fontos feltüntetni a redoxirendszer oxidált és redukált alakját is. A teljes jelölés a következőképpen történik:

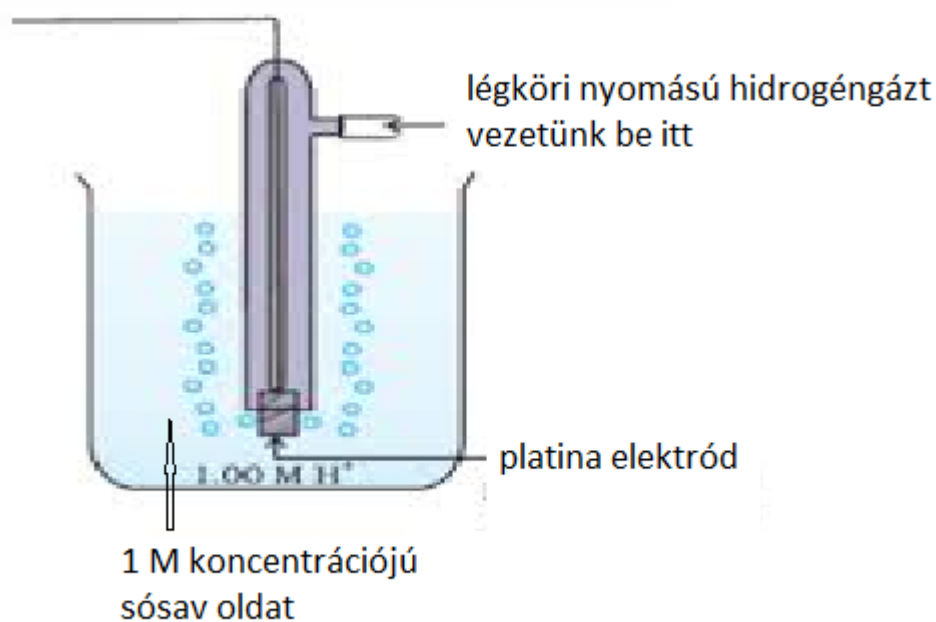
$$\epsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0$$

Vagyis alsó indexbe elsőként mindig a nagyobb oxidációs számú formát írjuk, majd a kisebbet. Ezek a potenciálértékek mindig csak adott, megjelölt rendszerre igazak. **Egy redoxirendszerben egy adott anyag oxidált és redukált formája található meg.** Ha két ilyen rendszert összekapcsolunk, vagyis megoldjuk azt, hogy közöttük elektronátmenet valósulhasson meg, **akkor kémiai reakciót tapasztalunk**, Az egyik rendszer kisebb oxidációs számú alakja elektront leadva átalakul a magasabb oxidációs számú alakká, másik rendszerénél meg fordítva, a nagyobb oxidációs számú alak elektronfelvétel által átalakul a kisebb oxidációs számú alakká. Természetesen **vannak olyan anyagok, amelyeknek több oxidációs állapota is ismert.** **Az, hogy melyik állapot valósul meg egy adott redoxireakcióban, az a partnertől függ.**

Nagyon jó példa erre a vas esete. Ha **vasat sósavban oldunk, akkor vas(II)-ionok keletkeznek, ha azonban felhevítjük és klórgázba helyezük, akkor vas (III) ionok keletkeznek.** Nem mindegy, hogy a vasból vas(II) vagy vas(III)-ion lesz, mert a két folyamatnak más a standard elektródpotenciál értéke. **Az standard elektródpotenciál viszonyított érték. Az adott redoxirendszer redukáló képességét a hidrogénhez viszonyítják, pontosabban a $2H^+/H_2$ -rendszerhez.** Mérése galvánelemmel történik. A galvánelemben az egyik elektród a standard hidrogénelektrod, a másik meg a vizsgálni kívánt redoxirendszer.

A standard elektródpotenciál annak a galvánelemnek az elektromotoros ereje, amelynek az egyik elektródja a mérni kívánt anyag standard állapotú (25 °C, légköri nyomás) 1 M-os saját ionjait tartalmazó oldatába van merülve, a másik pedig a standard hidrogénelektrod. Attól függően, hogy a hidrogén elektród anódként, vagy katódként viselkedik, az elektromotoros erőre pozitív és negatív előjelű értékeket is kaphatunk a meghatározni kívánt

anyag minőségétől függően. Ha a hidrogénelektrod katódként viselkedik, akkor a félcellák között mért feszültséget negatív előjellel veszik figyelembe, és így számolják a standard elektródpotenciált. Ha pedig anódként viselkedik, pozitív előjelűnek vesszük a feszültséget (elektromotoros erőt). **Azoknak az anyagoknak a standard elektródpotenciálja, amelyek redukálni képesek a $2\text{H}^+/\text{H}_2$ rendszert, negatív előjelűek, amelyek oxidálni, azok pedig pozitív előjelűek.**



standard hidrogénelektrod

A standard hidrogénelektrod felépítése a fenti ábrán látszik. Ebben az esetben 1 M-os sósavoldatba egy platina vagy platinabevonatú elektród merül. A sósavoldaton standard állapotú hidrogéngázt buborékoltatnak át. **A platina itt csak egy indifferens elektród, vagyis a reakcióban nem vesz részt, csak segédanyagként szerepel.** (kézzelfoghatóvá teszi a hidrogénelektrod kivitelezését).

Redoxireakciók irányának értelmezése a standard elektródpotenciálok alapján

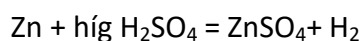
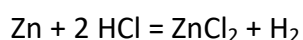
A redoxireakciók nem tetszőleges irányba mennek végbe: irányuk sok esetben meghatározott. Ha felhevített nátriumdarabot klórgázba rakunk, akkor fehér köd képződését tapasztaljuk. A fehér köd a nátrium-klorid. Fémnátrium és klórgáz egymással képes reakcióba lépni. A belőlük képződött ionos vegyület alkotórészei (vagyis az ionok) azonban nem képesek visszaalakulni azzá, amiből lettek, vagyis a nátriumion fémnátriummá, a kloridion pedig klórgázzá.

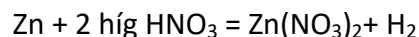
A meghatározott irány ionos vegyületek képződésénél, reakciójánál nagyon jellemző. Jó példa erre a fémek savban vagy vízben való oldása, egyes nemfémek egymással való reakciója, ionos vegyületek képződése. **Általánosan kijelenthető, hogy klasszikus redoxireakciónál a nagyobb standard elektródpotenciálú rendszer oxidáltabb formája (magasabb oxidációs számú alakja) fog reakcióba lépni a kisebb standard elektródpotenciálú rendszer redukáltabb (kisebb oxidációs számú) formájával. Vagyis a nagyobb standard elektródpotenciálú oxidálja a kisebb standard elektródpotenciálút.** A következő alfejezetek ennek illusztrálására tartalmaznak szemléletes példákat.

Fémek oldódása savakban és vízben

Fémek savakban való oldódásánál a standard elektródpotenciálok értékéből következtethetünk a reakcióra. **Negatív standard elektródpotenciálú fémek elméletben képesek hidrogént fejleszteni híg savakból.** (Konkrét példának nézzük a cink esetét) Ennek az az oka, hogy mivel a fémnek negatív, a hidrogénnek pedig nulla, vagyis magasabb a standard elektródpotenciál értéke, ezért a $2\text{H}^+/\text{H}_2$ rendszer oxidáltabb formája (ami a H^+) lép reakcióba a Zn^{2+}/Zn redukáltabb formájával (ami fém Zn). Savakban a $2\text{H}^+/\text{H}_2$ rendszerből a H^+ található meg, vagyis a fenti elv teljesül: a reakció végbemegy.

A reakció során mindig a fém a sav savmaradék anionjával képzett sója és hidrogéngáz képződik. Például, sósav esetén a fém-kloridja, kénsav esetén a fém-szulfátja, salétromsav esetén pedig a fém-nitrátja.



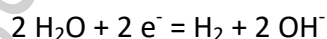


Érdemes megjegyezni, hogy a természetben ez nem ilyen egyszerű, a megállapítás nem jelenthető ki minden esetre. Vannak kivételek, amikor azért nem működik, mert a fém egy védőréteget alakít ki maga körül, ami megakadályozza a savat abban, hogy feloldja. Hogy mely fémek ezek? Erről bővebben a szerves kémia fejezetben lesz szó.

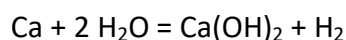
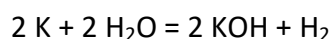
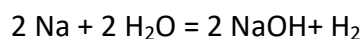
A pozitív standard elektródpotenciálú fémek híg savakból vagy sósavból nem képesek hidrogént fejleszteni. Ők tömény oxidáló savakban oldódnak (kénsav és salétromsav). Oldódásuk során azonban nem hidrogéngáz keletkezik, hanem az oxidálósav központi atomjának valamelyik oxidja, például kénsavból kén-dioxid, salétromsavból nitrogén-monoxid vagy nitrogén-dioxid keletkezhet.

Ugyanakkor a pozitív potenciálú fémeknek sem oldódik mindegyike tömény oxidáló savban, ezeknek a részletes tárgyalása szintén a szerves kémiában lesz megtalálható.

A nagyon negatív standard elektródpotenciálú fémek képesek vízből is hidrogént fejleszteni. A víz redukciós folyamatának a standard elektródpotenciálja $-0,83 \text{ V}$.



Azok a fémek, amelyek potenciálja $-0,83 \text{ V}$ alatt van, elméletben képesek hidrogént fejleszteni vízből. Ilyenek például az **alkáli fémek és földfémek**. Ebben az esetben mindig a **fém-hidroxidja (lúgosodik az oldat) és hidrogén gáz képződik.** Például:



Természetesen itt is tapasztalható passziválás. Az alumínium potenciálja $-0,83 \text{ V}$ alatt van, de mivel felületén védőoxidréteg alakul ki, ezért nem képes vízből hidrogént fejleszteni.

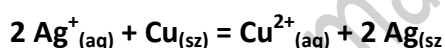
Fémek és fémionok reakciója egymással

Kísérletezzünk! Ezüst-nitrát-oldatba helyezzünk egy rézlemez! Ha kellően türelmesek vagyunk, akkor egy idő után észrevesszük, hogy a rézlemez felülete elkezd szürkülni, vagyis az oldatban lévő ezüstionok kiválnak a rézlemezre. Az előző alfejezetben említett szabály ismeretében a jelenség nem meglepő.

$$\varepsilon_{\text{ezüst}}^0 = 0,799 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{réz}}^0 = 0,345 \text{ V}$$

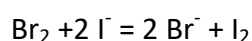
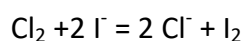
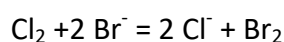
Nagyobb standard elektródpotenciálú rendszer oxidáltabb formája (magasabb oxidációs számú alakja) fog reakcióba lépni a kisebb standard elektródpotenciálú rendszer redukáltabb (kisebb oxidációs számú) formájával. Vagyis a nagyobb standard elektródpotenciálú fém ionja oxidálja a kisebb standard elektródpotenciálút.



Nemfémek és anionok közötti reakciók

Ebben az esetben is érvényes a jól megszokott szabály: **A nagyobb standard elektródpotenciálú rendszer oxidáltabb formája (magasabb oxidációs számú alakja) fog reakcióba lépni a kisebb standard elektródpotenciálú rendszer redukáltabb (kisebb oxidációs számú) formájával.**

Jó példaként szolgálnak erre az esetre a halogének és ionjaik. **Halogének esetében a standard elektródpotenciál a periódusos rendszerben fentről lefele csökken,** vagyis a legnagyobb a fluornak, a legkisebb a jódnak. Ennek megfelelően, ha például kálium-jodid vagy kálium-bromid oldatba klórgázt vezetünk, akkor a benne lévő ionok oxidálódnak, és jód- vagy brómkiválást tapasztalunk, az oldat megbarnul. Fordítva nincs reakció, vagyis akkor, ha kloridionokat tartalmazó oldatba brómot vagy jódot teszünk. Jodidionok oxidálódását természetesen elemi brómmal is előidézhethetünk:

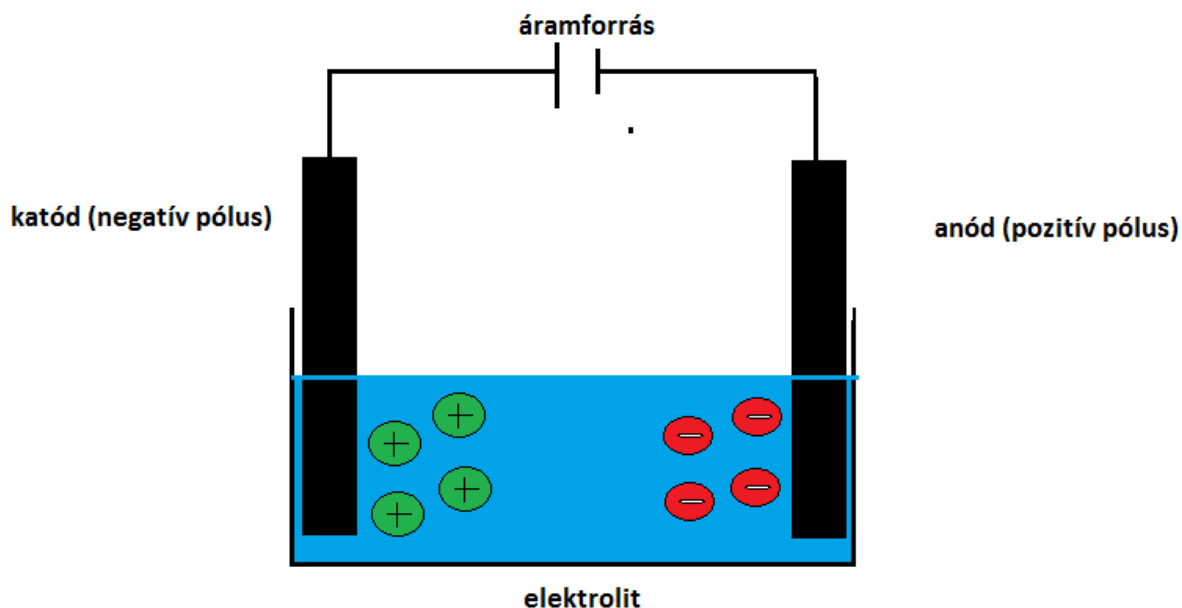


Fontos megjegyezni, hogy a fent említett szabályok sok esetben csak tájékoztató jellegűek. Jelen jegyzetben az emelt szinten tanulandó példák esetére próbáltam korlátozni a fent leírt szabályokat, azokra jól működnek.

Elektrolízis

Elektrolízis esetén **elektromos áram hatására kémiai reakciót idézünk elő**. Míg a galvánelemek esetében a kémiai reakció spontán lejátszódik, addig az elektrolízis egy kényszerfolyamat: csakis külső behatásra (áram hatására) megy végbe. Az elektrolízis **felhasználhatósága sokrétű**. Elő lehet vele állítani bizonyos elemeket vegyületeikből (pl. Al, Na), **finom egyenletes fémbevonatok készíthetők, fémek tisztíthatók (raffinálás)** stb.

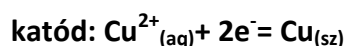
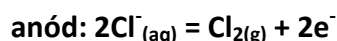
Az elektrolízis kivitelezése (a folyamat irányát megszabó tényezők)



Elektrolizáló cella felépítése

Az elektrolízis kivitelezéséhez szükségünk van **két elektródra és egy külső áramforrásra**. Az elektródokat térben nem kell elválasztani.

A folyamat **réz(II)-klorid-oldat elektrolízisének** vizsgálatával jól szemléltethető. Ha az oldatba két grafitelektródot merítünk, majd rákapcsoljuk egy áramforrásra, akkor kémiai reakciót indukálunk. **A pozitív elektródon (ami az anód) gázfejlődést, a negatívon pedig fémkiválást tapasztalunk**. A pozitív pólus felé az oldatban lévő negatív töltésű kloridionok mennek, ahol – elérve az elektród felületét – oxidálódnak, és zöldsárga színű klórgáz fejlődik. Tehát az anódon itt is oxidáció zajlik, mint a galvánelemeknél. A katód felé (ami a negatív pólus) a pozitív fémionok vándorolnak, és elérve az elektród felületét, redukálódnak, vörös színű fémréz válik ki. Tehát a katódon itt is redukció van, mint a galvánelemeknél. Az elektródreakciók helyes leírása jelen esetben a következőképpen néz ki:



Elektrolízisnél **mindig az a folyamat megy végbe, amelyikhez kevesebb energia kell**, azaz kisebb a bomlási feszültsége. A bomlási feszültség az anódon és katódon leváló anyagok leválási potenciáljának a különbsége, a leválási potenciál pedig az az elektródpotenciál, amin az adott anyag leválása beindul. **A leválási potenciált** (emiatt a bomlásfeszültséget is) több tényező befolyásolja:

- az oldatban lévő ionok anyagi minősége
- az elektród anyaga
- az oldat koncentrációja.

A katódon való leválást meghatározó tényezők

A leválási potenciálra az oldatban jelen lévő ionok koncentrációja is hatással van. Ezt a koncentrációhatást a továbbiakban nem vizsgáljuk, és a leválás szabályait e nélkül tanulmányozzuk.

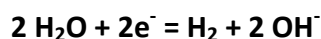
Érdemes ugyanakkor tudni, hogy a leválási potenciál szakszerű meghatározása során a kémikusok figyelembe veszik ezt is. A koncentrációhatást az úgynevezett Nernst-Peters-egyenlet írja le

A következő esetek és észrevételek csakis grafit katódra fognak vonatkozni. Példaként elektrolizáljunk egy olyan oldatot, amelyben réz- és ezüstionok is megtalálhatók, valamint kezdetben ezek koncentrációja azonos. Elektrolízis beindításakor elsőként az ezüstionok kezdenek el redukálódni. Ennek oka az, hogy az ezüst standard elektródpotenciálja nagyobb, mint a rézé. Ha a koncentrációhatástól eltekintünk, akkor a réz leválása csak az ezüst elfogyása után kezdődik el.

Természetesen a valóságban ez nem így történik, a koncentrációhatás miatt már előbb, az ezüstionok elfogyása előtt elkezdi leválni a réz, mert a koncentrációval együtt a leválási potenciálja is csökken az ezüstnek.

Ha észrevételeinket általánosítjuk, akkor megállapíthatjuk, hogy **vizes oldatban grafitelektródok között fémionokat elektrolizálva elsőként mindig a legnagyobb standard elektródpotenciálú kezd el leválni, majd utána a többi, a standard elektródpotenciáljaiknak megfelelően.** Ha azonban egy nagyon negatív standard elektródpotenciálú fém ionjait tartalmazó vizes oldatot kezdünk el elektrolizálni, akkor a **katódon gázfejlődést tapasztalunk. Ez a vízbontásból ered.** A víz redukciós folyamatának a potenciálja $-0,83\text{ V}$, vagyis **azoknak a fémeknek az ionjai nem fognak leválni vizes oldatból grafitelektródok között, melyek standard elektródpotenciálja a víz redukciós folyamatának a standard elektródpotenciál értékénél kisebb alatt van.**

NaCl-oldatot elektrolizálva a katódon vízbontás történik, mert a Na standard elektródpotenciálja $-0,83\text{ V}$ alatt van, vagyis a vízbontáshoz kevesebb energia kell (kisebb a leválási potenciálja és emiatt a bomlásfeszültsége). NaCl-oldat elektrolizálása során a következő folyamat játszódik le a katódon:



Ez a vízbontás katódos egyenlete ($\varepsilon^0 = -0,83\text{ V}$).

Amikor a katódon vízbontás történik, akkor a katód felőli oldalon az oldat kémhatása elkezd nőni, vagyis lúgosodik a vízből fejlődő hidroxidionok miatt.

Mivel az elektródok anyaga is befolyásolja a leválási potenciálokat, ezért **vannak olyan esetek, amikor speciálisabb elektródok mellett $-0,83\text{ V}$ -nál negatívabb standard elektródpotenciálú fémek is leválaszthatók.** Jó példa itt a **higanyelektród, amelyen akár a nátrium is leválasztható.** Ennek az az oka, hogy néhány esetben a hidrogén leválása energetikailag gátolt, mert a hidrogénnek túlfeszültsége van néhány fémen.

Összefoglalva: két fontos körülményt kell szem előtt tartanunk, mielőtt megállapítjuk, hogy mi fog leválni a katódon: az elektród anyagát, illetve az adott kation anyagi minőségét és standard elektródpotenciálját.

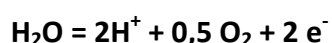
Anódon való leválást megszabó tényezők

Írta: Lénárt Gergely okl. vegyészmérnök, kémia magánoktató

Honlapcím: <https://www.emeltkemiaerettsegi.hu/>

18. fejezet: Elektrokémia és redoxi reakciók iránya

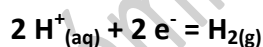
Az anód esetében is elsőként az anyagi minőségre kell figyelni. Itt is igaz, hogy az a folyamat megy végbe, amelyikhez kevesebb energia szükséges. **Egyszerű aniont tartalmazó oldatok anionjai vizes oldatból leválnak** (oxidálódnak). **Összetett anionok esetén azonban nem ilyen egyszerű a helyzet: ők vizes oldatokból nem képesek leválni. Ilyenkor az anódon vízbontás történik, és oxigén fejlődik.** Ennek az az oka, hogy nagyobb energia kell az összetett ionok kovalens kötésének a szétszakításához, mint a vízbontáshoz. Az anód oldalon vízbontás esetén az oldat savanyodik.



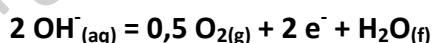
Ez a vízbontás oxidációs folyamata.

Sav és lúgoldatok elektrolízise

Savoldatok elektrolízise során (pl. sósav, kénsav, salétromsav stb.) a **katód**on a savból származó **hidrogénionok fognak redukálódni:**



A lúgos kémhatású, fém-hidroxidok vizes oldatában az anódra a hidroxidionok vándorolnak és ők fognak oxidálódni. Ezt a folyamatot fel lehet írni vízbontással, vagy a hidroxid ionokkal, Az utóbbit célszerű az érettségien felírni, mert erre biztos adnak pontot, nem mellesleg a függvénytábla is ezt a folyamatot írja. Ennek a folyamatnak az egyenlete:



Az elektrolízis elektródfolyamatainak a felírásait gyakorolhatod a YouTube csatornámon lévő videó alapján. A YouTube csatornám neve: LenartChem.

A videó linkje: <https://www.youtube.com/watch?v=5RzZQQgKjYo&t=180s>

Fontos megjegyezni, hogy a fent említett szabályok anód és katód esetén sok esetben csak tájékoztató jellegűek. Jelen jegyzetben az emelt szinten tanulandó példák esetére próbáltam korlátozni a fent leírt szabályokat, azokra jól működnek.

Faraday törvényei

Első törvény

Faraday első törvénye **kapcsolatot teremt az elektrolízis során leváló anyag tömegével (m) és a cellán áthaladt töltés (Q) mennyiségével.** A törvény a következőképpen hangzik: elektrolíziskor az egyes elektródokon leválasztott anyag tömege (m) egyenesen arányos az elektrolízis időtartamával (t) és az alkalmazott áramerősséggel (I) szorzatával: $m \sim I \cdot t$. Mivel fizikából jól ismerjük már a $Q = I \cdot t$ összefüggést, ezért most már értjük, hogy miért teremt kapcsolatot ez a törvény a leváló anyag tömegével és a töltésmennyiséggel.

$$m = k \cdot I \cdot t, \text{ ahol } k - \text{elektrokémiai egyenérték (mértékegység: } \frac{\text{g}}{\text{C}} \text{ gramm/Coulomb)}$$

vagyis $m = k \cdot Q$, ahol k – **elektrokémiai egyenérték**

Az elektrokémiai egyenértékkel azért szükséges beszorozni az egyenlete, hogy az arányosságból egyenlőséget alkossunk.

Második törvény

Faraday második törvénye lényegében a Faraday-állandót definiálja. A törvény a következőképpen hangzik: **egy mól egységnyi töltésű ion semlegesítéséhez 96500 C töltés szükséges, vagyis a cellán áthaladt töltés és az elektródreakcióban részt vevő elektronok anyagmennyisége egymással egyenesen arányos.**

$$F = \approx 96500 \text{ C/mol} - \text{Faraday-állandó}$$

z töltésű, n anyagmennyiségű ion esetében az áthaladó töltésmennyiség:

$$Q = n \cdot z \cdot F$$

A két törvényt egyesítve:

$$m = k \cdot I \cdot t \text{ és } I \cdot t = Q \text{ vagyis } m = k \cdot Q$$

$$\text{Átrendezve: } k = \frac{m}{I \cdot t} \text{ Q-val felírva } k = \frac{m}{Q}$$

A második törvény szerint, ha egy mól M moláris tömegű ionra vonatkoztatunk, akkor a két törvény a következőképpen egyesül:

$$k = \frac{m}{Q} = \frac{M}{z \cdot F}$$

Írta: Lénárt Gergely okl. vegyészmérnök, kémia magánoktató
Honlapcím: <https://www.emeltkemiaerettsegi.hu/>
18. fejezet: Elektrokémia és redoxi reakciók iránya

$$\text{vagyis } m = \frac{M}{z * F} * Q$$

vagyis visszahelyettesítve az első egyenlet $I * t = Q$ összefüggését és m -re rendezve az egyenletet a következő formulához jutunk:

$$m = \frac{M}{z * F} * I * t$$

Lénárt Gergely kémia magánoktató