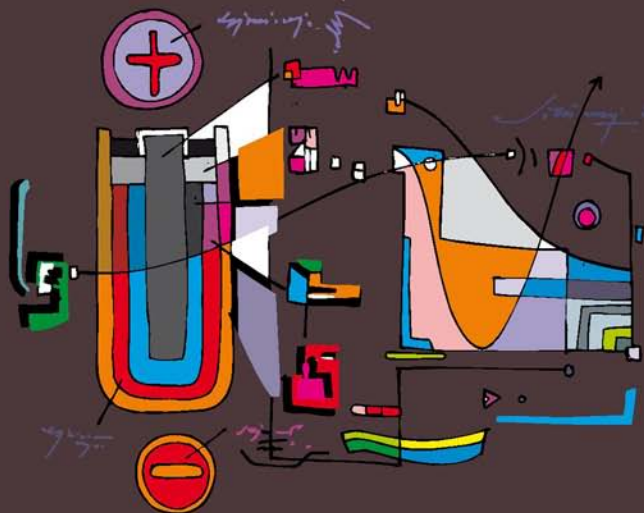


Kiss László – Láng Győző

ELEKTROKÉMIA



Semmelweis Kiadó

Kiss László – Láng Győző

ELEKTROKÉMIA



A könyv megjelenését támogatta a
Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya

© *Dr. Kiss László, Dr. Láng Gőző, 2011*

ISBN 978 963 331 148 6

A könyv és adathordozó (legyen az e-könyv, CD vagy egyéb digitális megjelenés) szerzői jogi oltalom és kizárólagos kiadói felhasználási jog alatt áll. Az e-könyv kódrendszer – DRM, avagy digitális másolásvédelem – feltörése bűncselekmény! Bármely részének vagy egészének mindennemű többszörözése kizárólag a szerző és a kiadó előzetes írásbeli engedélye alapján jogszerű.



Felelős kiadó: dr. Tancos László
Felelős szerkesztő: dr. Vincze Judit
Tördelőszerkesztő: Békésy János
Borító: Tancos László
SKD: 307-e

Tartalom

BEVEZETÉS	9
<i>Köszönetnyilvánítás</i>	10
1. A KÉMIAI TERMODINAMIKA, A KÉMIAI FOLYAMATOK EGYENSÚLYA ÉS SEBESSÉGE	11
1.1. A kémiai termodinamika alapjai	11
1.1.1. <i>A termodinamikai mennyiségek alapösszefüggése</i>	11
1.1.2. <i>Termodinamikai függvények</i>	15
1.1.3. <i>A kémiai potenciál</i>	18
1.1.4. <i>Az elektrokémiai potenciál</i>	20
1.1.5. <i>Elegyek és oldatok; aktivitás</i>	23
1.1.5.1. <i>Folyékony vagy szilárd elegyben lévő anyag aktivitása és aktivitási tényezője</i>	23
1.1.5.2. <i>Oldatban lévő anyag aktivitása és aktivitási tényezője</i>	25
1.2. A kémiai folyamatok egyensúlya	27
1.3. A kémiai folyamatok sebessége	31
2. EGYENSÚLYOK AZ ELEKTROKÉMIAI RENDSZEREKBEN	35
2.1. A homogén elektrokémiai rendszerek egyensúlyai	35
2.1.1. <i>Az ionok solvatációja, illetve hidratációja</i>	37
2.1.2. <i>Oldott elektrolit aktivitása, közepes aktivitása és aktivitási tényezője</i>	39
2.1.3. <i>A közepes aktivitási tényező kiszámítása a Debye–Hückel-elmélet alapján</i>	43
2.1.4. <i>A gyenge elektrolitok disszociációs egyensúlyai</i>	44
2.1.5. <i>Savak és a bázisok</i>	47
2.1.6. <i>Az ionszorzat és a pH</i>	49
2.1.7. <i>A sók hidrolízise</i>	51
2.1.8. <i>Pufferoldatok</i>	52
2.1.9. <i>Kevésbé oldódó sók oldhatósági egyensúlyai</i>	53
2.1.10. <i>Polielektrolitok</i>	55
2.1.11. <i>Elektrolitok olvadáskai</i>	55
2.1.12. <i>Gyakorló feladatok a 2.1. fejezethez</i>	57
2.2. A heterogén elektrokémiai rendszerek egyensúlyai	58
2.2.1. <i>Elektrokémiai cellák</i>	59
2.2.1.1. <i>A cellareakció potenciálja</i>	63
2.2.1.2. <i>Koncentrációs cellák</i>	69
2.2.1.2.1. <i>Átvitel nélküli koncentrációs cellák</i>	72
2.2.1.2.2. <i>A koncentrációs cellák gyakorlati felhasználásáról</i>	73
2.2.2. <i>Elektródok</i>	75

2.2.2.1. Elektrodpotenciál, egyensúlyi potenciál.....	76
2.2.2.2. Az elektrodreakció potenciálja.....	77
2.2.2.3. Az elektrodreakció standardpotenciáljának meghatározása.....	81
2.2.2.4. Az elektrodreakció potenciálja és az egyensúlyi elektrodpotenciál a formális elektrodpotenciállal kifejezve.....	82
2.2.2.5. Az elektrodok osztályozása.....	82
2.2.2.5.1. <i>Elsőfajú elektrodok</i>	86
2.2.2.5.2. <i>Másodfajú elektrodok</i>	90
2.2.2.5.3. <i>Redoxielektrodok</i>	92
2.2.2.6. A víz elektrokémiai egyensúlyi diagramja.....	93
2.2.2.7. Sorozatos elektrokémiai reakciók egyensúlya.....	94
2.2.2.8. Keverékelektrodok egyensúlyai.....	97
2.2.3. <i>Elektrokémiai membránok</i>	99
2.2.3.1. A membránegyensúlyok és membránpotenciálok.....	99
2.2.3.2. Ionszelektív membránelektrodok.....	101
2.2.4. <i>Az elektrokémiai kettős réteg</i>	105
2.2.5. <i>Határfelületi jelenségek elektrodokban</i>	107
2.2.6. <i>Gyakorló feladatok a 2.2. fejezethez</i>	111
3. FOLYAMATOK ELEKTROKÉMIAI RENDSZEREKBE	113
3.1. Transzportfolyamatok homogén elektrokémiai rendszerekben	113
3.1.1. <i>A transzportfolyamatok termodinamikai tárgyalásáról</i>	113
3.1.2. <i>Elektrolitok transzportfolyamatainak néhány kérdése (Az elektromos mozgékonyosság)</i>	116
3.1.3. <i>Az elektrolitok diffúziója, a diffúziós együttható</i>	118
3.1.3.1. A diffúziós potenciál.....	121
3.1.4. <i>Elektrolitos vezetés</i>	123
3.1.4.1. Az átviteli szám.....	127
3.1.4.2. Az ionok moláris fajlagos vezetése.....	131
3.1.4.3. Az elektrolitoldatok vezetetésének függése a koncentrációtól (tapasztalati összefüggések).....	133
3.1.4.4. A gyenge elektrolitok oldatainak vezetéséről.....	136
3.1.4.5. Az elektrolitos vezetés változása a hőmérséklettel.....	137
3.1.4.6. A nemvizes oldatok vezetéséről.....	138
3.1.4.7. Az elektrolitolvadékok vezetése.....	139
3.1.4.8. A szilárd elektrolitok vezetése.....	142
3.1.5. <i>Gyakorló feladatok a 3.1. fejezethez</i>	144
3.2. Folyamatok heterogén elektrokémiai rendszerekben (elektrod-folyamatok kinetikája)	146
3.2.1. <i>A polarizáció és a túlfeszültség</i>	147
3.2.2. <i>Az átlépési gátlás</i>	151
3.2.2.1. A csereáram.....	155
3.2.2.2. A túlfeszültség átlépési gátlás esetén.....	156
3.2.2.3. Az elektrokémiai kettős réteg szerkezetének hatása az átlépési reakció sebességére.....	162
3.2.3. <i>A diffúziós gátlás</i>	164
3.2.3.1. A diffúziós áram.....	165

3.2.3.2. Az elektródpotenciál és az áramsűrűség közötti összefüggés diffúziós gátlás esetén	168
3.2.3.3. A túlfeszültség és az áramsűrűség közötti összefüggés diffúziós gátlás esetén	168
3.2.3.4. A folyadék mozgásának hatása a diffúzióra; a forgó korongelektród	171
3.2.4. Az átlépési és a diffúziós gátlás együttes hatása	173
3.2.5. Párhuzamos elektródreakciók	175
3.2.5 Gyakorló feladatok a 3.2. fejezethez	177
4. AZ ELEKTROKÉMIA NÉHÁNY GYAKORLATI VONATKOZÁSA	179
4.1. A fémek korróziója és a korrózió elleni védelem	180
4.1.1. A fémfelület inhomogenitásának hatása a fémkorrózióra	185
4.1.2. A fémek passzivítása	187
4.1.3. Az aktív-passzív helyi cellák szerepe a korrózióban	189
4.1.4. A korrózió elleni védelem néhány elektrokémiai módszere	190
4.2. Az elektrokémiai reaktorok	193
4.2.1. A kémiai áramforrások	194
4.2.1.1. A kémiai áramforrások osztályozása	199
4.2.1.1.1. Primer elemek	200
4.2.1.1.2. Szekunder elemek (akkumulátorok)	203
4.2.1.1.3. Tüzelőanyag-elemek	207
4.2.2. Az elektrolízis	210
4.2.2.1. Oldatban lévő fémionok redukcióján alapuló eljárások	213
4.2.2.2. Fémek oxidációján alapuló eljárások	215
4.2.2.3. Kémiai termékek elektrokémiai előállítása	216
4.2.2.4. Elektrolízis ionos olvadékban	218
4.3. Gyakorló feladatok a 4. fejezethez	219
FÜGGELÉK	221
I. A gyakrabban használt fizikai mennyiségek neve és jele a jel abc-rendjében	221
II. A fontosabb fizikai állandók és egyes kombinációik	223
III. Elektrokémiai szempontból fontosabb elemek neve, relatív atomtömege, gyakoribb oxidációs száma és sűrűsége	224
IV. Az aktivitási tényezők közötti kapcsolatok kiszámítása	226
V. A Debye–Hückel-féle modell	227
VI. A Lippmann-egyenlet	237
VII. A feladatok megoldásai	251
VIII. A felhasznált fontosabb forrásmunkák	253
TÁRGYMUTATÓ	254



BEVEZETÉS

Egy, ma már klasszikusnak számító megfogalmazás szerint az *elektrokémia* a fizikai kémia egyik ága, amely a makroszkópos elektromos hatásokra létrejövő kémiai változásokkal, valamint a kémiai hatások által előidézett makroszkópos elektromos jelenségekkel és ezek összefüggéseivel foglalkozik.

Ez a meghatározás azonban ma már nem tekinthető teljesnek, mivel figyelmen kívül hagy igen sok olyan rendszert, illetve jelenséget, amelyekkel az elektrokémia napjainkban foglalkozik. *Elektrokémián* a modern felfogás szerint azt a tudományágot értjük, amelynek tárgyköre az elektromos erőter hatására elmozdulni képes ionokat tartalmazó kondenzált rendszerekre és az ezekben lezajló folyamatokra terjed ki, beleértve a különböző fázisok határán végbemenő, töltésátadással járó folyamatokat is.

Az elektrokémia korszerű meghatározása megadható abból a fenti megállapításból kiindulva is, hogy az elektrokémia a fizikai kémia egyik ága. Ehhez meg kell adni azokat az objektumokat, azokat a rendszereket, amelyeket az elektrokémia vizsgál, azaz az elektrokémiai rendszereket. *Elektrokémiai rendszereknek* nevezzük az olyan, ionokat („elektrolitot”) tartalmazó kondenzált rendszereket, amelyekben legalább egy fázisban elektromos potenciálgradiens hatására ezek az ionok elmozdulhatnak. A fentiek szerint tehát: *elektrokémia az elektrokémiai rendszerek fizikai kémiája.*

Az elektrokémia elméleti alapjait e könyvben két nagy témakörre osztottuk. Az első ezek közül az elektrokémiai rendszerekben létrejövő egyensúlyokkal, a második pedig ezen rendszerekben lejátszódó folyamatokkal, azok kinetikájával foglalkozik.

A kémia alapszakos hallgatók fizikai kémiai oktatásában igen fontos szerep jut a korszerű elektrokémia elvi alapjainak. A tárgy szilárd elméleti megalapozása azonban a nem alapszakos hallgatók számára is rendkívül fontos. Mivel e tankönyv főleg e hallgatók igényeinek megfelelő anyagot kívánja összefoglalni, ezért az elméleti elektrokémia egyes „egzotikus” területeit a könyvben nem vagy csak igen röviden tárgyaljuk, viszont nagy súlyt helyeztünk bizonyos alapvető gyakorlati alkalmazások ismertetésére.

Mivel az elektrokémiai módszereket a kutatás és a gyakorlat legkülönbözőbb területein használják: a biológiától a geológiáig, a hidrometallurgiától a korróziós vizsgálatokig, a kémiai analitikától a műkincsek restaurálásáig stb., ezért igen széles azoknak a felsőfokú végzettséggel rendelkező szakembereknek a köre, akik számára e munka segédkönyvként is ajánlható.

A könyv első fejezete röviden összefoglalja a kémiai termodinamikának és a reakciókinetikának az elektrokémia tárgyalása szempontjából legfontosabb összefüggéseit. A második fejezet foglalkozik a homogén, majd a heterogén elektrokémiai rendszerek egyensúlyaival, a harmadik fejezet pedig az e rendszerekben lejátszódó folyamatokat tárgyalja. A negyedik fejezet az elektrokémia néhány gyakorlati felhasználását mutatja be. Ennek keretében röviden foglalkozik a fémkorrózió kérdéseivel, az elektrokémiai áramforrásokkal, valamint az elektrolízisen alapuló fontosabb eljárásokkal.

Az egyes fejezetek után egyszerű számítási feladatok találhatóak. Ezek a korábban tárgyalt elméleti ismeretek alapján könnyen megoldhatók. A közölt példák megoldása lényegesen segíti az anyag megértését és elsajátítását.

A könyvben igyekeztünk az elektrokémia alapvető törvényszerűségeit tömören, röviden és megfelelő tagoltságban tárgyalni. A könyv írása során figyelembe vettük a IUPAC

által javasolt definíciókat és jelöléseket, az ISO és a hazai szabványok előírásait, továbbá az SI-mértékegységeket alkalmaztuk.

Munkánk megírásakor felhasználtuk azokat a tapasztalatokat, amelyeket több évtizedes oktató- és kutatómunkánk során az ELTE Fizikai Kémiai Tanszékén szereztünk.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS:

Jelen tankönyv egyes részeinek írása során figyelembe vettük az OTKA K 45888 és az OTKA K 67994 számú kutatási pályázat keretében elért eredményeket. Az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramoktól kapott támogatásért ez úton is szeretnénk köszönetet mondani.

Budapest, 2011. március

Kiss László

Láng Győző