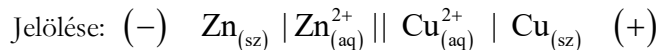


Év végi/nyári nagy példamegoldó sorozat 4. rész

Elektrokémia (Galvánelemek és elektrolízis)

Galvánelemek (kémiai áramforrások)

A galvánelem kémiai energiának elektromos energiává való átalakítására alkalmas berendezés. Benne önként végbemenő redoxireakciók termelik az elektromos energiát.



Elektromotoros erő (E_{ME}): A két elektród közötti maximális feszültség (potenciálkülönbség), amit akkor mérhetünk, ha a galvánelemen keresztül nem folyik áram.

Elektródpotenciál (ε): Olyan relatív érték, melyet egy önkényesen kiszemelt 0-ponthez, a standard hidrogénelektrod potenciáljához viszonyítunk: annak a galvánelemnek az elektromotoros ereje, amelynek egyik elektródja a vizsgált, a másik a standard hidrogénelektrod.

Az elektromotoros erőt így kiszámíthatjuk bármely galvánelem két elektródjának potenciálkülönbségeként. Az elektromotoros erő értéke megegyezés szerint csak pozitív lehet, ezért mindig a katód potenciáljából vonjuk ki az anódét: $E_{\text{ME}} = \varepsilon_{\text{katód}} - \varepsilon_{\text{anód}}$

Az elektromotoros erőt a két elektródpotenciál befolyásolja, az elektródpotenciál pedig függ...

- az anyagi minőségtől
- az ionkoncentrációtól
- a hőmérséklettől
- főként a gázelektrodok esetén a nyomástól.

A standardpotenciál mérési feltételei:

- 25°C-os hőmérséklet,
- a vizsgált ion 1 mol/dm³-es koncentrációja az oldatban,
- 0,101 MPa nyomás.

Az elektródpotenciál koncentrációfüggését az ún. *Nernst-egyenlet* írja le!

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln c = E^{\circ} + \frac{0,0592}{z} \cdot \lg c$$

ahol

$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ $F = 96500 \text{ C}$
 $z = \text{az ion töltése}$

Koncentrációs elemeknek nevezzük azokat a galvánelemeket, amelyek elektródjainak anyagi minősége azonos, de a két elektrolitoldat koncentrációja különbözik.

$$E_{\text{ME}} = \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{c_{\text{katód}}}{c_{\text{anód}}}$$

Elektrolízis

Az elektrolízis elektromos energia hatására bekövetkező redoxireakció (elektromos energia alakul át kémiai energiává).

Ha a galvánelem elektródjaira a galvánelem elektromotoros erejénél nagyobb egyenfeszültségű külső áramforrást kapcsolunk, akkor a cellában a galvánelemben lezajló folyamatokkal ellentétes reakciók indulnak meg! Ekkor a galvánelem elektrolizáló cellaként működik, a folyamatot pedig elektrolízisnek nevezzük.

Pólusok

- Pozitív pólus ("elektronhiány"): az anód, melyen oxidáció megy végbe.
- Negatív pólus ("elektronfelesleg"): a katód, amelyen redukció történik.

Mi redukálódhat könnyen a katódon?

A leválasztáshoz szükséges energia függ:

- az adott rendszer elektródpotenciáljától (anyagi minőség, ionkoncentrációk stb.)
- az elektród anyagi minőségétől és felületétől

olvadékbán: Egy vegytiszta anyag olvadáskor egyértelmű, hogy a fémion redukálódik.

oldatban: Ha egyetlen vegyületet oldunk a vízben, akkor is számolnunk kell a vízben levő +1-es oxidációs számú hidrogén redukálhatóságával.

- $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$ (savas oldatban)
- $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ (semleges vagy lúgos oldatban)

Ha a fém pozitív elektródpotenciálú, akkor (nem túl nagy elektrolizáló feszültség mellett) a fémionok redukálódnak.

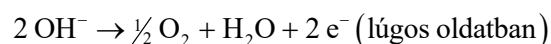
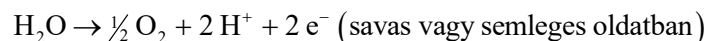
Ha a fém igen kicsi elektródpotenciálú (pl. Na, K, Ca stb.), akkor a fém helyett hidrogéngáz fejlődik.

A hidrogénnek a legtöbb elektród felületén ún. túlfeszültsége van (a hidrogénleválásának aktiválási energiája túlságosan nagy, ezért az egyensúlyi potenciálnál jóval nagyobb potenciálra van szükség a folyamatos gázfejlődés megindulásához), ezért a 0 V-hoz közeli, de negatív potenciálú fémek is leválaszthatók megfelelően megválasztott elektród és elektrolizálófeszültség esetén {pl. ZnI_2 -oldatból grafit elektródra könnyen leválaszthatunk cinket, vagy nagyon sima felületű elektródon, pl. a folyékony higanykatódot alkalmazva még a Na^+ -ionok is redukálhatók vizes oldatban}.

Mi oxidálódhat az anódon?

Általában az egyszerű ionok (pl. Cl⁻, Br⁻, I⁻).

Ha az oldat összetett ionokat tartalmaz, akkor a víz oxigénje oxidálódik:



Faraday I. törvényében ez a tapasztalati tény kerül megfogalmazásra: az elektrolízis során az elektródokon leváló anyag tömege (m) egyenesen arányos az elektrolizáló cellán áthaladt elektromos töltéssel (Q):
 $m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t$ Ahol k az anyagi minőségtől függő állandó, elektrokémiai egyenérték.

Faraday II. törvénye szerint az elektrolizáló cellán áthaladt töltés és az elektródreakcióban résztvevő elektronok anyagmennyisége egyenesen arányos egymással. Bármely anyag 1 móljának elektrolízissel való leválasztásához annyiszor 96 500 C töltés szükséges, ahány mol elektront a katódról felvesz, illetve az anódnak átad. Így az áthaladt töltés és az elektródreakcióban résztvevő elektronok anyagmennyiségének hányadosa állandó, melynek neve Faraday-állandó (F), értéke: 96500 C/mol.

- Két edény egyikében cinklemeztt mártunk réz(II)-szulfát-oldatba, a másikban rézlemeztt mártunk cink(II)-szulfát-oldatba. Az egyik edényben a lemez tömege 7,2 mg-mal változott.
 - Nőtt vagy csökkent a lemez tömege?
 - Hány db ion ment oldatba, ill. vált ki a reakció során?

Segítség: Ennek mennie kell...

Megoldás: A lemez tömege csökkent. $2,3 \cdot 10^{21}$ db réz(II)–ion vált ki
 $2,3 \cdot 10^{21}$ db cink – ion oldódott

- 0,1 V-tól nem nagy mértékben eltérő elektromotoros erejű galvánelemet szeretnénk készíteni. Cink, ezüst, nikkell, ón, réz és vas, valamint ezek megfelelő ionjait $1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ -es koncentrációban tartalmazó oldatok állnak rendelkezésre.
 - Melyik fém pár (és oldataik) alkalmas erre a célra, és
 - mekkora az elektromotoros erő?

Segítség: Használd a függvénytáblát!

Megoldás: Ón és nikkell. $E_{\text{ME}} = \varepsilon_{\text{katód}} - \varepsilon_{\text{anód}} = 0,09 \text{ V}$

- 250 cm^3 $16,0 \frac{\text{m}}{\text{m}}\%$ -os, $1,15 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ sűrűségű ezüst-nitrát-oldatba 5,00 gramm tömegű cinkport szórunk. Mekkora lesz a reakció után a szilárd fázis tömege és az oldat tömegszázalékos összetétele?
 $\left[A_{r(\text{Zn})} = 65,4 \quad A_{r(\text{Ag})} = 107,9 \right]$

Segítség:

- Írd fel a lejátszódó folyamat *ionegyenletét!*
- Számítsd ki az oldat tömegét, és a benne lévő AgNO_3 anyagmennyiségét. Ahány mol AgNO_3 , annyi mol Ag^+ -ion.
- Számítsd ki a fémcink anyagmennyiségét is, és ez alapján dönts el, melyik reagál el teljesen. (A cink.)
- Az oldatban tehát marad ezüst-nitrát, lesz benne cink-nitrát, (annyi mol, ahány mol Zn oldatba ment) és a lemez tömege növekedni fog.
- Vigyázz! Az oldat tömege pedig csökkenni fog! (276 g lesz)

Megoldás:

$\approx 11,5 \text{ g}$ a tömegnövekedés

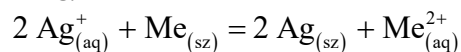
Az oldat $5,25 \frac{\text{m}}{\text{m}}\%$ -os $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ –ra, és

$7,25 \frac{\text{m}}{\text{m}}\%$ -os AgNO_3 –ra nézve.

4. Ismeretlen negatív standardpotenciálú fémet 100 cm^3 $c = 0,500 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ koncentrációjú ezüst-nitrát-oldatba mártottak. Egy idő után a lemezt kivéve annak tömege $1,73$ grammal nőtt. Megállapítható, hogy ekkor az oldatban a két fémion koncentrációja azonos. Ezután rézlemez mártottak az ismeretlen fémiont és ezüstiont tartalmazó oldatba. Tömegállandóságig benne hagyták a rézlemez, ekkor a lemez tömege $1,27$ grammal nőtt. Mi az ismeretlen fém?

Segítség:

- Ha rézlemez teszünk az oldatba, arra csak az ezüstion válik ki, a negatív standardpotenciálú fém nem.
- Hátulról indulunk: Írd fel a réz és az ezüstion közötti reakció ioneqyenletét!
- Számítsd ki, hogy az $1,27$ grammos tömegnövekedés hány mol rézatom és ezüstion reakcióját jelenti. Az összes maradék ezüstion kiválik ekkor, ami az oldatban maradt az első reakció után.
- Pont ennyi mol ion volt az ismeretlen negatív standardpotenciálú fémből is az oldatban.
- Tudod, mennyi ezüstion volt kezdetben az oldatban, ezért ki tudod számolni, hány mol ezüstion reagált az első reakcióban az ismeretlen fémmel. A molszámok arányából megállapítható az ismeretlen fém vegyértéke. (kétegyértékű a fém.)
- Írd fel általánosan egy kétegyértékű, negatív standardpotenciálú fémmel és az ezüstion reakciójának ioneqyenletét!



- Az ismert $1,73$ grammos tömegnövekedés ismert molszámú ezüstion reakciójakor jelentkezett. Ha 2 mol ezüstion reagál, akkor megkapod, hogy egy molnyi ismeretlen fém oldatba menésekor mennyi a tömegnövekedés. Ebből az ismeretlen fém moláris tömege számolható: $\approx 112 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Megoldás: Cd

5. Három elektrolizáló berendezést sorba kapcsolunk. Az első cella ezüst-nitrát, a második réz(II)-szulfát, a harmadik nátrium-szulfát-oldatot tartalmaz. Az elektródok grafitból vannak. Elektrolíziskor mennyivel változik a katódok tömege, és mekkora térfogatú standardállapotú gáz fejlődik az első két cellában, miközben a harmadik cellában $30,0 \text{ cm}^3$ standardállapotú durranógáz fejlődött?

Segítség:

- Írd fel mindhárom esetben az elektródfolyamatokat! Vigyázz rá, hogy az áthaladt töltés mennyisége ugyanakkora, tehát ugyanannyi mol elektront szerepeltess minden reakcióeqyenletben!
- Az anódon mindhárom esetben ugyanaz történik. Hány cm^3 , (hány mol) és milyen gáz fejlődik az anódokon?
- Ez hány mol elektrón áthaladásakor következik be?
- Ez hány mol Ag és hány mol Cu kiválását teszi lehetővé. Ebből számolj tömegeket!

Megoldás:

Mindhárom anódon 10 cm^3 oxigéngáz fejlődött. Eközben $176,2 \text{ mg}$ Ag és $51,8 \text{ mg}$ Cu válik ki a I. és a II. elektrolizáló berendezés katódján.

6. 500 cm^3 $2,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ koncentrációjú sósavat elektrolizálunk. Eközben az anódon $245,0 \text{ cm}^3$ standardállapotú klórgáz fejlődött. Hogyan változott meg az oldat koncentrációja eközben, ha az oldat térfogatváltozását és a klór vízben való kismértékű oldódását elhanyagoljuk?

Segítség:

- Az oldat tömegcsökkenését, mely a fejlődő gázok távozásából adódna, és a tömegnövekedést, mely a beoldódó klór mennyiségéből adódna, most nem vesszük figyelembe. Ez megkönnyíti a számolást.
- Írd fel az elektród folyamatokat!
- Számold ki hány mol H^+ -ion volt kezdetben az oldatban. (H_3O^+)
- A fejlődött klór mólszámából következtess a katódon lezajló folyamat mennyiségi viszonyaira.
- Ennek igazából segítség nélkül is mennie kell.

Megoldás: $c = 1,96 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

7. 150 g $15 \frac{\text{m}}{\text{m}}\%$ -os cink-jodid-oldatot elektrolizálunk. Az elektrolízis során az oldat cink-jodid tartalma $10 \frac{\text{m}}{\text{m}}\%$ -ra csökken. Mekkora tömegű cink válik ki ezalatt a katódon? (Vegyük azt figyelembe, hogy az anódon leváló jód nem távozik az oldatból, hanem a jodidionok hatására beoldódik az oldatba.)

Segítség:

- Írd fel az elektród folyamatokat!
- A példa annyi csavart tartalmaz, hogy az oldott anyag tömege a ZnI_2 tömegével, az oldat tömege pedig a csak a kiváló Zn tömegével csökken. Erre tudsz egyenletet írni!

Megoldás:

1,57 g Zn válik le a katódon.

8. 150 g $10 \frac{\text{m}}{\text{m}}\%$ -os réz(II)-szulfát-oldatot elektrolizálunk grafit elektródok között. Az elektrolízis során 500 cm^3 standard állapotú oxigéngáz fejlődik. Mekkora lesz az oldat tömegszázalékos összetétele az elektrolízis befejeztével?

Segítség:

- Írd fel az elektród folyamatokat!
- Mi történik az oldatban? (Hígul, töményedik, savasodik, lúgosodik, nem változik a kémhatás, csökken/nő az oldat tömege?)
- Az anódtermék mennyiségéből következtess az oldat tömegváltozására!
- A katódon leváló termék mólszámából következtess az oldott anyag mólszámának változására. Ebből számold ki az oldat hány tömegszázalékos réz(II)-szulfátra nézve?
- Milyen új anyag képződik az oldatban? Erre nézve is számolj tömegszázalékot!

Megoldás:

$5,785 \frac{\text{m}}{\text{m}}\% \text{ CuSO}_4$ és $2,73 \frac{\text{m}}{\text{m}}\% \text{ H}_2\text{SO}_4$

9. ♥ 10,11 g tömegű pikrinsavat (2,4,6-trinitro-fenol) desztillált vízben oldunk és 500 cm³ oldatot készítünk belőle. Ezt az oldatot olyan galvánelem elektrolitjának használjuk fel, melynek mindkét elektródja hidrogénelektrod, és a másik elektrolitoldat 7,60-as pH-jú pufferoldat. A hidrogéngáz standard nyomású, hőmérséklete 25°C. A galvánelem elektromotoros ereje 0,382 V, a pozitív pólus a pikrinsavoldatba merülő elektród. Határozza meg a pikrinsav disszociációállandóját!

Segítség:

- Na ebben kb. minden van! 😊
- Rajzold fel a galvánelem (koncentrációs elem) celladiagramját. Melyik a pozitív pólus? Milyen elektrokémiai folyamat zajlik ott? Na ott van a pikrinsav.
- Az anód ezek szerint egy enyhén lúgos oldat. Számítsd ki az oxóniumion koncentrációt!
- A koncentrációs elemek elektromotoros erejének kiszámítására van képletünk, abból kiszámítható a katód elektrolitoldatának, a pikrinsavnak az oxóniumion koncentrációja. ($c_{\text{katód}} = 0,07486 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$)
- Ki tudjuk számítani a pikrinsav bemérési koncentrációját is: ($c_{\text{bemérési}} = 0,0879 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$)
- Innentől ez egy gyenge savas példa.
 - Írd fel a disszociáció egyenletét!
 - Készíts táblázatot!
 - Írd fel a K_s képletét, és helyettesíts be.

Megoldás:

$$K_s = 0,43$$

