

1. A cellapotenciál és szabadentalpia kapcsolata:

Bevezettük korábban a G fv.t, $G = H - TS$; ott a folyamatok irányára koncentráltunk; de: a termodinamika kimutatja kapcsolatát a "maximális hasznos munkával" is (innen a név):

$$(1) \quad \Delta G = w_{\max} \quad (\text{előjel: a rendszeren végzett munka})$$

Az elektromos áram munkája:

$$w = Q V (= I t V) \quad (\text{háztartásban az áramfogyasztás..}) \quad \text{töltés} \times \text{feszültség}$$

A galváncella által végzett munka (állandó feszültség - és standard körülmények)

$$(2) \quad -w = n F \varepsilon^{\circ}_{\text{cella}}$$

ahol n: az átadott elektronok száma egy ionra vonatkoztatva, F a Faraday szám, $F = 96500 \text{ C/mol}$ (96494).

Egysítve (1) és (2)-t:

$$(3) \quad \boxed{\Delta G^{\circ} = -n F \varepsilon^{\circ}_{\text{cella}}}$$

Szám példa a Daniell-elemre:

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 96500 \text{ C/mol} \times 1.10 \text{ V} = -212 \text{ kJ/mol}$$
 a szabadentalpia-változás.

2. A cellapotenciál és az egyensúlyi állandó kapcsolata:

Emlékszünk: $\Delta G^{\circ} = -R T \ln K$; másrészt (3) szerint: $\Delta G^{\circ} = -n F \varepsilon^{\circ}$

Tehát: $-R T \ln K = -n F \varepsilon^{\circ}$

$$\boxed{\varepsilon^{\circ}_{\text{cella}} = (RT/nF) \ln K} \quad 10\text{-es logaritmusra áttérve, } 25 \text{ C-on: } \varepsilon^{\circ}_{\text{cella}} = 0.059/n \log K$$

Koncentráció-függés: fentiek alapján vezethető le, nem részletezzük, csak a végeredmény:

Nernst-képlet egy elektródra : (25 C, 1 atm) $\boxed{\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + 0.059/n \log([\text{ox}]^{\text{hatvány}}/[\text{red}]^{\text{hatvány}})}$

ahol [ox] és [red] csak egy házi jelölés; jelentése: az elektródot leíró félreakcióban, az oxidált ill. redukált oldalon szereplő komponensek koncentrációja a sztöch. együtthatóval vett hatványon. Néhány egyszerű példa:

$$\varepsilon(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 + 0.059/2 \times \log[\text{Zn}^{2+}]; \quad \varepsilon(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 + 0.059 \times \log[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

$$\varepsilon(1/2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1.36 - 0.059 \times \log[\text{Cl}^-], \text{ vagy, ezzel egyenértékű forma: } \varepsilon(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = +1.36 - 0.059/2 \times \log[\text{Cl}^-]^2$$

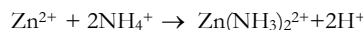
Redoxi potenciálok

Oxidizing Agent	Reducing Agent	Reduction Potential/V
$\text{Li}^+ + e^- =$	Li	-3.04
$\text{Na}^+ + e^- =$	Na	-2.71
$\text{Mg}^{+2} + 2e^- =$	Mg	-2.38
$\text{Al}^{+3} + 3e^- =$	Al	-1.66
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2e^- =$	$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$	-0.83
$\text{Zn}^{+2} + 2e^- =$	Zn	-0.76
$\text{Cr}^{+3} + 3e^- =$	Cr	-0.74
$\text{Fe}^{+2} + 2e^- =$	Fe	-0.41
$\text{Cd}^{+2} + 2e^- =$	Cd	-0.40
$\text{Ni}^{+2} + 2e^- =$	Ni	-0.23
$\text{Sn}^{+2} + 2e^- =$	Sn	-0.14
$\text{Pb}^{+2} + 2e^- =$	Pb	-0.13
$\text{Fe}^{+3} + 3e^- =$	Fe	-0.04
$2\text{H}^+ + e^- =$	H_2	-0.00
$\text{Sn}^{+4} + 2e^- =$	Sn^{+2}	+0.15
$\text{Cu}^{+2} + e^- =$	Cu^+	+0.16
$\text{Cu}^{+2} + 2e^- =$	Cu	+0.34
$\text{I}_2(\text{s}) + 2e^- =$	2I^-	+0.54
$\text{Fe}^{+3} + e^- =$	Fe^{+2}	+0.77
$\text{Ag}^+ + e^- =$	Ag	+0.80
$\text{Hg}^{+2} + 2e^- =$	Hg	+0.85
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- =$	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0.90
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- =$	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{Br}_2 + 2e^- =$	2Br^-	+1.07
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- =$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + 6e^- =$	$2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cl}_2 + 2e^- =$	2Cl^-	+1.36
$\text{MnO}_4^{-2} + 8\text{H}^+ + 5e^- =$	$\text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.49
$\text{F}_2 + 2e^- =$	2F^-	+2.87

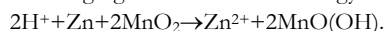
Galvánelemek a gyakorlatban

1. Leclanché „szárazelem” (a hagyományos, legolcsóbb);
 elektródok: grafit, cink; elektrolit: NH_4Cl - MnO_2 -szénpor, nedves
 pép. Működési mechanizmusa nem teljesen tisztázott, a lényeg:

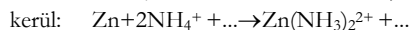
$\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Mn(III)}$, ill. $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$, ami amminkomplexben
 megy: $2\text{H}^+ + \text{Zn} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{MnO}(\text{OH})$



Más megfogalmazásban írhatnánk így:

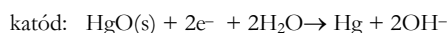
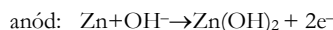


A 2H^+ az NH_4^+ hidrolíziséből származik; a Zn amminkomplexben



2. Alkalikus: „higanyos” (valójában higany-oxid, kis gombelemek)

Cinkre az alapreakció: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$, de lúgos közegben:

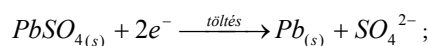
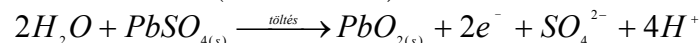


3. Alkalikus ezüstoxid:

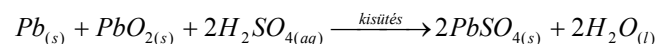


Akkumulátorok

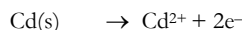
1. Savas akkumulátor (ólomakkumulátor)



Bruttó reakció:



2. Alkalikus akkumulátorok (pl. Ni-Cd)



Üzemanyagcellák

Pl. előző, 30. melléklet. Lényegében oxigén- és hidrogénelektrod, az „üzemanyagot” folyamatosan vezetik be.

Reakciókinetika 32 - 33: tavalýi 2004/21-22, xeroxkent
masolva