

2. EGYENSÚLYOK HETEROGÉN ELEKTROKÉMIAI RENDSZEREKBE

A kémiai és az elektrokémiai potenciál

Anyagi rendszerben a termodinamikai egyensúly akkor állhat be, ha a rendszerben a megfelelő termodinamikai függvénynek minimuma van, vagyis a megváltozása nulla. A tapasztalat szerint a termodinamikai rendszer energiájának megváltozásakor a rendszer és a környezet között hőátmenet (Q) és különböző munkavégzés (W) történhet. Az I. főtétel szerint a belsőenergia véges nagyságú megváltozása a

$$\Delta U = U_2 - U_1 = U^{\text{vég}} - U^{\text{kezd}}$$
$$\Delta U = Q + \Sigma W$$

alakban adható meg.

Minden fajta munka definiálható egy *intenzív* és egy *extenzív* mennyiség szorzataként pl. az alábbiak szerint:

mechanikai munka:	$dW_{\text{mech}} = Fdl$
térfogati munka:	$dW_{\text{térf}} = -pdV$
elektromos munka:	$dW_{\text{el}} = \phi dq$
felületi munka:	$dW_{\text{fel}} = \gamma dA$
oldódási, elegyedési munka:	$dW_{\text{old}} = \mu_B dn_B$

A termodinamika II. főtétele alapján kimutatható, hogy a termodinamikai függvények megváltozásai is felírhatók *intenzív* fizikai mennyiségek $/P/$ és *extenzív* mennyiségek változásainak $/dX/$ a szorzataként.

Pl. a belsőenergia változás

$$dU = TdS - pdV + \phi dq + \gamma dA + \Sigma_B \mu_B dn_B = \Sigma PdX.$$

Hasonlóan adható meg a többi termodinamikai függvény is egyszerűbb esetekre az alábbiak szerint:

$$dH = TdS + pdV + \Sigma_B \mu_B dn_B$$
$$dA = -pdV - SdT + \Sigma_B \mu_B dn_B$$
$$dG = VdP - SdT + \Sigma_B \mu_B dn_B.$$

A kémiai potenciál

Állandó hőmérsékleten és nyomáson a rendszer szabadentalpia változása a fenti kifejezésből:

$$dG = \Sigma_B \mu_B dn_B$$

alakra egyszerűsödik, ahonnan a rendszer egy komponensének a kémiai potenciálját - állandó hőmérsékleten és nyomáson a többi komponens anyagmennyiségének állandósága esetén - az alábbiak szerint definiáljuk:

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_{i \neq B}} = \mu_B^\circ + RT \ln a_B.$$

A kémiai potenciál (parciális moláris szabadentalpia) megadja a rendszer szabadentalpia változását, ha egységnyi B komponens jut a rendszerbe, miközben a rendszer hőmérséklete, nyomása és a többi komponensre nézve az összetétele nem változik meg. A kémiai potenciál abszolút értéke nem ismeretes, csak a változás nagysága állapítható meg, adott esetben számítható egy definiált standard állapotbeli értékhez viszonyítva.

Az elektrokémiai potenciál

Amikor B ionok - amelyeknek a kémiai potenciálja μ_B - φ elektromos potenciálú térben mozognak, a tulajdonságukat az elektromos potenciál is befolyásolja. A rendszer szabadentalpia változása - állandó hőmérsékleten és nyomáson - ebben az esetben

$$dG = \sum_B \mu_B dn_B + \sum_B \varphi dq_B.$$

lévén

$$dq_B = z_B F dn_B,$$

behelyettesítve és rendezve:

$$dG = \sum_B \mu_B dn_B + \sum_B \varphi z_B F dn_B = \sum_B (\mu_B + z_B F \varphi) dn_B.$$

Bevezetve a

$$\tilde{\mu}_B = \mu_B + z_B F \varphi$$

ún. *elektrokémiai potenciált*, a rendszer szabadentalpia változása a

$$dG = \sum_B \tilde{\mu}_B dn_B$$

összefüggéssel írható fel, amelyből a rendszer egy komponensének az elektrokémiai potenciálját - a többi anyagmennyiségének állandósága esetén - az alábbi kifejezés definiálja:

$$\tilde{\mu}_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_{i \neq B}} = \mu_B^\circ + RT \ln a_B + z_B F \varphi$$

ahol $\tilde{\mu}_B$ a B ion *elektrokémiai potenciálja*, J·mol⁻¹,

z_B a B ion töltésének száma,

a_B a B ion aktivitása. Pl. vizes oldatban, vagy olvadékbán egyértékű ionokra:

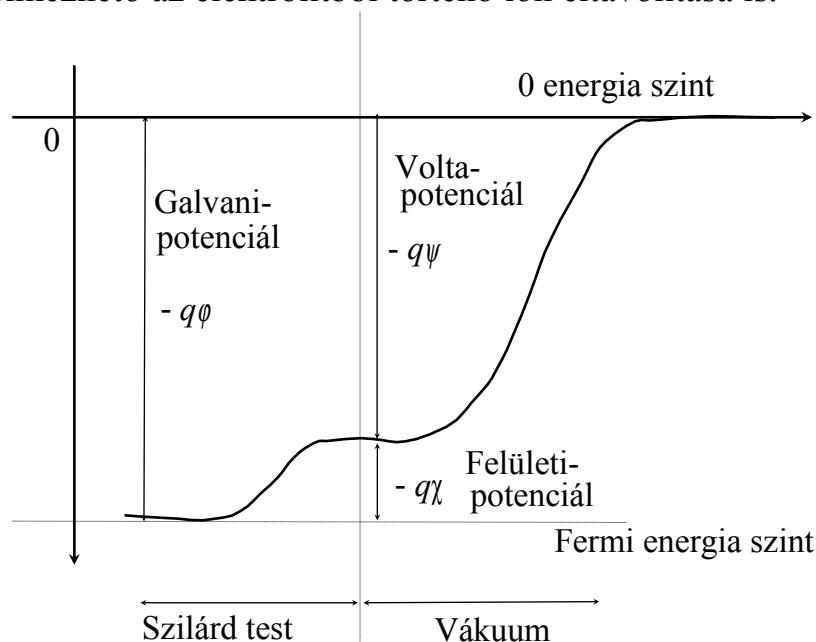


kationokra: $\tilde{\mu}_{K^+} = \mu_{K^+}^\circ + RT \ln a_{K^+} + F \varphi$

anionokra: $\tilde{\mu}_{A^-} = \mu_{A^-}^\circ + RT \ln a_{A^-} - F \varphi.$

Az elektromos erőterben az ionok megőrzik sajátoságaikat amíg azok a homogén oldatban, olvadékban vagy szilárd elektrolitban vándorolnak. Amikor azonban az elektródokhoz érkeznek, a közös határfelületen *töltésátmenet* következik be (elektron felvétel, vagy leadás), ami kémiai változásokat idéz elő.

Hogy a heterogén rendszerben végbemenő változásokat jobban megérthessük és a φ elektromos potenciált értelmezhesük, vizsgáljuk meg egy fémből a fémion képződésének folyamatát (az elektron kilépést). Egy fém egyetlen fajta ionkomponensből és a pozitív töltéseit kompenzáló elektronokból áll. A felületi rétegben és a belsőbb rétegekben (tömbfázisban) lévő fémionok energiaállapota az *aszimmetrikus* erőhatások miatt különböző, ennek megfelelően az elektronok energiaállapota is, amelyek a felületi atomok pályáin található eltérnek a belső atomok pályáin lévő elektronok állapotától. Az elektronok potenciális energiája a tömbfázisban az ún. *Galvani-potenciállal* (φ), a felületi fázisban pedig a *Volta-potenciállal* (ψ) arányos. A viszonyokat szemlélteti a 6. ábra. Ahhoz tehát, hogy egy elektront a fémből eltávolítsunk (a felületi rétegből az elektron a végtelenbe távozzék) $q\psi$ energiát kell befektetni, ha pedig a tömbfázisból, akkor $q\varphi$ -t. A Volta-potenciál kísérletileg is mérhető, a Galvani-potenciál abszolút értéke azonban nem határozható meg. A fenti módon értelmezhető az elektrolitból történő ion eltávolítása is.



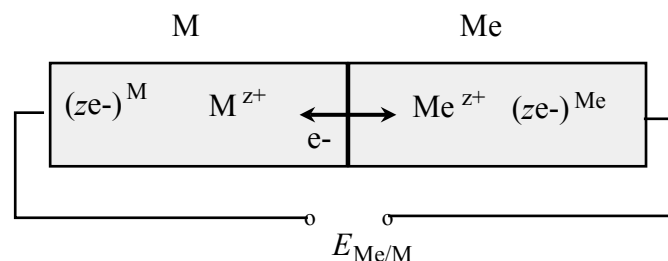
6. ábra: Az elektron potenciális energiájának változása a fém felületének közelében

A gyakorlat szempontjából nem okoz nehézséget, hogy a Galvani-potenciál abszolút értéke nem ismeretes, mert töltésátmenet mindig csak a legalább két fázisú rendszerek közös határfelületén következhet be, ahhoz pedig elegendő a Galvani-potenciálok különbségének az ismerete is.

Vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor egy töltés, vagy töltött részecske nem a végtelenbe, hanem egy vele érintkező másik fázisba jut. Ha két, különböző, de önmagában homogén elektrokémiai rendszert egy-mással érintkezésbe hozunk, s a közös határfelület a *töltéssel rendelkező részecskék számára átjárható*, megindul az egyensúlyi állapot felé tartó folyamat. Az egyensúly általános feltétele töltést hordozó részecskéket tartalmazó heterogén rendszerekben - a nyomás és a hőmérséklet állandóságán túl - a két fázisban az *elektrokémiai potenciálok egyenlősége*.

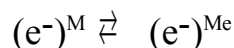
Kontakt egyensúly fém-fém fázishatáron

Ha két különböző fém (M és Me) felületük mentén érintkezésbe hozunk, (7. ábra) a két fém között potenciálkülönbség alakul ki, amit *kontaktpotenciálnak* nevezünk.



7. ábra: A kontaktpotenciál értelmezése fém-fém között

A kontaktpotenciál kialakulását azzal magyarázhatjuk, hogy a két érintkező fémekben az elektronok energiaállapota eltér egymástól. Ezen túlmenően a fémekben különbözik a szabad vegyértékelektronok száma, vagyis az elektron koncentráció is. Mivel a közös fázishatár csak az *elektronok számára átjárható*, az összeérintés pillanatától kezdődően abból a fázisból, amelyben nagyobb az elektronok energiaszintje, az időegység alatt több elektron jut át a fázishatáron, mint amennyi fordított irányban áramlik, azaz viszonylag rövid idő alatt az elektronok megoszlásában beáll az



folyamatnak megfelelő egyensúlyi állapot.

Mivel az egyensúly beállása közben az egyik fémből a másikba meghatározott mennyiségű elektron lép át, az elektron kémiai potenciáljának megváltozása a két fém között elektromos potenciálkülönbséget hoz létre. Ezt a potenciálkülönbséget nevezzük *kontakt*, vagy *érintkezési potenciálnak* ($E_{Me/M}$). A bekövetkező kémiai potenciál változás a töltésátmenetet kísérő elektromos munkával ($zF\varphi$) lesz egyenlő, vagyis:

$$\mu_{e^-}^{Me} - \mu_{e^-}^M = \Delta_M^{Me} \mu_{e^-} = F(\varphi^{Me} - \varphi^M) = F \Delta_M^{Me} \varphi_{e^-} = FE_{Me/M} .$$

A fenti összefüggés azt mutatja, hogy az érintkező fémek közötti elektromos potenciálkülönbség arányos a két fémben az *elektron kémiai potenciál-különbségével*.

Az összefüggést átrendezve

$$\mu_{e^-}^M - F\phi^M = \mu_{e^-}^{Me} - F\phi^{Me},$$

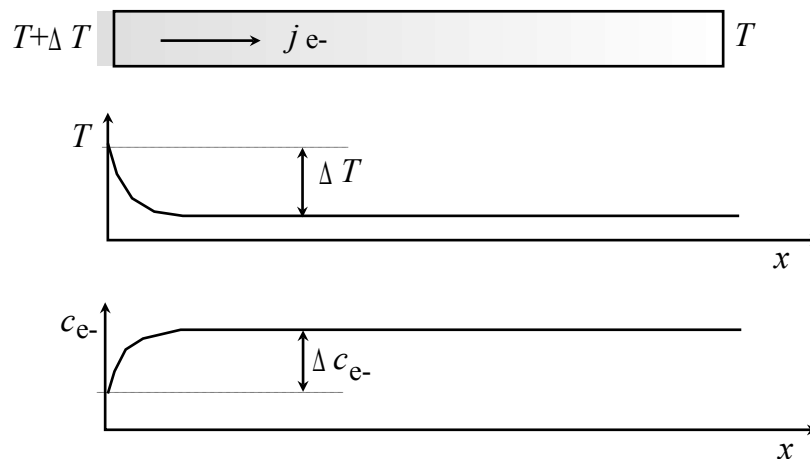
és bevezetve az elektrokémiai potenciál fogalmát, a dinamikus egyensúlyt az jellemzi, hogy az *elektron elektrokémiai potenciálja a két fázisban azonossá válik*:

$$\tilde{\mu}_{e^-}^M = \tilde{\mu}_{e^-}^{Me}.$$

Az egyik és a másik fémbe az elektron kémiai potenciálja adott hőmérsékleten állandó ugyan, de egymástól eltérő. A két fázisban az elektron kémiai potenciálját a rácspontokban lévő saját fém ionjaival való kölcsönhatása szabja meg. Ebből következik, hogy két fém érintkezésekor a fázishatáron potenciálugrás, elektromos kettősréteg alakul ki.

A kontaktpotenciál értéke hőmérsékletfüggő, ami azzal magyarázható, hogy a fémekben az elektronok energiája függ a hőmérséklettől, de az egyes fémeknél a hőmérsékletfüggés eltérő.

Ha egy fémes vezető két vége között ΔT a hőmérséklet-különbség, akkor a vezetőben elektronáram jön létre a nagyobb hőmérsékletű hely felől a kisebb felé mindaddig, amíg a vezető hossza mentén a hőmérséklet-eloszlásnak megfelelő egyensúly nem áll be. Ez a jelenség a *Seebeck-effektus*. A 8. ábra egy vezetőben a hőmérsékletet és az elektronok koncentrációját szemlélteti a vezető hossza mentén. Az M vezető két vége között az ún. *abszolút Seebeck-koefficienssel* (s_M) arányos elektromos potenciálkülönbség ($\Delta\phi^M$) lép fel.



8. ábra: A Seebeck-effektus értelmezése

Egyik végén összeértett M és Me fém pár (*termoelem*) esetén mindkét fém hideg és meleg vége között fellép a hőmérséklet-különbséggel arányos elektromos potenciál különbség:

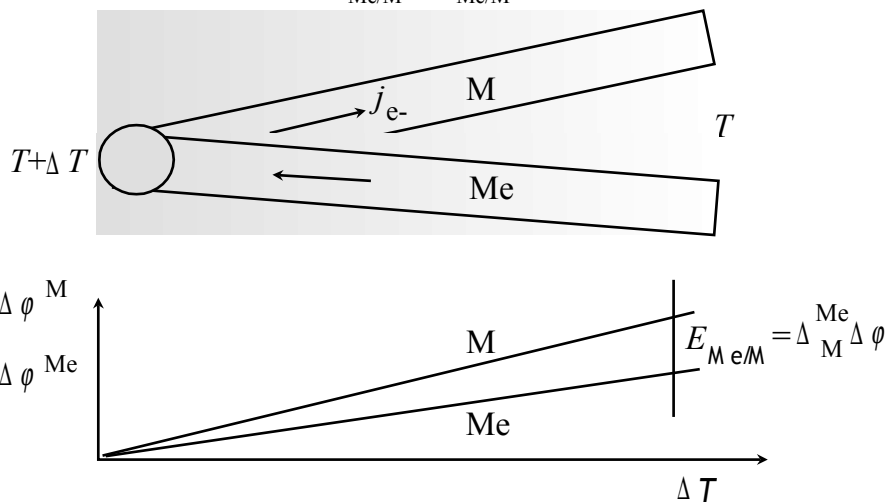
$$\Delta\varphi^M = s_M\Delta T \quad \text{ill.} \quad \Delta\varphi^{Me} = s_{Me}\Delta T.$$

A termoelem (9. ábra) két szabad vége (hidegpontok) között pedig a hideg és a közös végek (melegpont) közötti ΔT hőmérséklet-különbséggel arányos elektromos potenciál különbség különbsége, azaz *termofeszültség* ($E_{Me/M}$) keletkezik, vagyis

$$\Delta\varphi^{Me} - \Delta\varphi^M = (s_{Me} - s_M)\Delta T$$

$$\Delta_M^{Me} \Delta\varphi = \Delta_M^{Me} s \Delta T$$

$$E_{Me/M} = s_{Me/M}\Delta T.$$



9. ábra: A termofeszültség értelmezése

A kifejezésben $s_{Me/M}$ a *Seebeck-koefficiens*, ami egy adott vezetőpár (termopár) esetében a kontaktpotenciál változását adja meg 1 K hőmérséklet-különbség hatására. A Seebeck-koefficiens fémekre néhány $10 \mu\text{V/K}$, félvezetők esetében eléri a $0,1 \text{ mV/K}$ nagyságrendet.