

Galvancellák

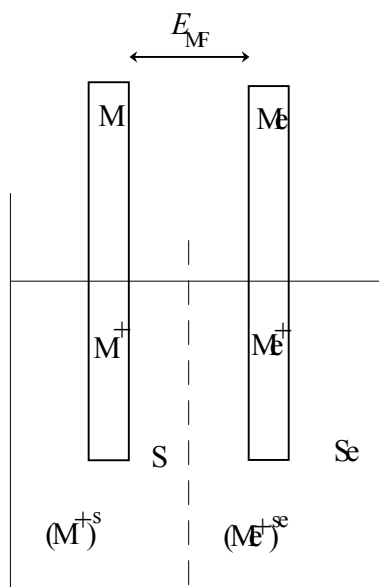
A galvancellák két elektródból és az azokkal érintkező elektrolitokból épülnek fel. Az egyszerűbb jelölés miatt álljon a cella két fémből és egyértékű kationjaikat tartalmazó két elektrolitból. Ha galvanikusan - diafragmával, vagy sóhíddal - összekapcsoljuk a két félcellát, amelyekre az jellemző, hogy mindkét fém a saját ionjait tartalmazó elektrolittal egyensúlyban van, vagyis lejátszódnak a



reakciók, akkor a heterogén rendszerben három fázishatár alakul ki, amelyet az



celladiagramban | jellel jelzünk (3.6. ábra). A galvanikus kapcsolat azt jelenti, hogy az elektrolitok közötti fázishatár (a diafragmában, vagy a sóhídban) *ionok számára átteresztő*. Ha ez a fázishatár minden ionra átjárható, akkor egyensúlyban a két fém | fém | elektrolit fázishatáron a fémionok elektrokémiai potenciálja egyenlő.

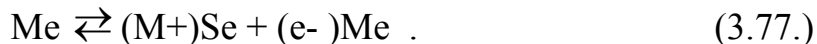


3.6. ábra: A galvancella felépítése

A cella működése közben a pozitív elektródon (katód) *redukció* megy végbe:



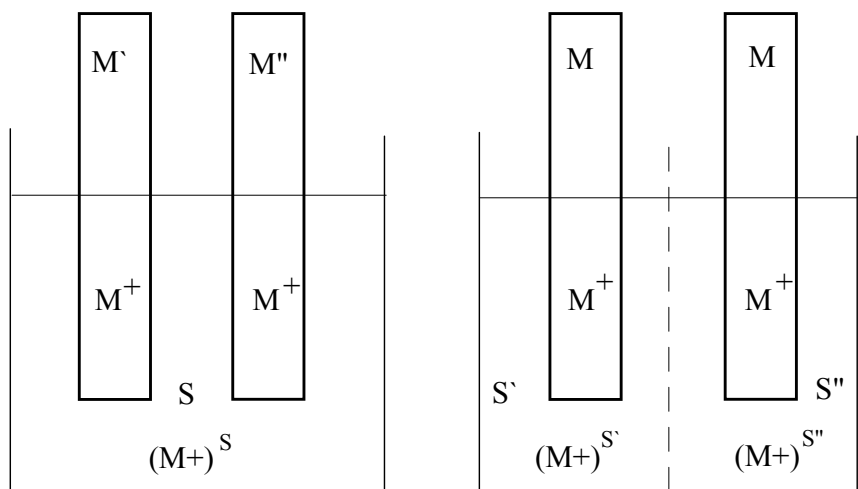
a negatívon (anód) pedig *oxidáció*:



A két egyensúlyi állapotú elektród között kialakuló elektromos potenciálkülönbséget - az elektródpotenciálok különbségét - nevezzük a galvancella *elektromotoros erejének*, amit az alábbi összefüggéssel számíthatunk ki (E_{MF} definíciószerűen mindig *pozitív* mennyiség, ezért a pozitívabb elektród potenciáljából vonjuk ki a kevésbé pozitív elektród potenciálját):

$$E_{MF} = E_{M^+/M} - E_{Me^+/Me} = E_{MF}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^+}^S a_{Me}^{Me}}{a_M^M a_{Me^+}^{Se}} \quad (3.78.)$$

A kifejezésből kitűnik, hogy az elektromotoros erő értékét mindkét fázis fém-, ill. fémion aktivitása befolyásolhatja. A galvánelemet *kémiai cellának* nevezzük, ha két elektródja különböző anyagi minőségű. Ha az elektródok, vagy az elektrolit azonos minőségű, csak a koncentráció különbözik, vagy az elektrolitban, vagy az elektródban, akkor *koncentrációs celláról* beszélünk: első esetben *elektrolit koncentrációs celláról*, utóbbinál pedig *elektród koncentrációs celláról*. A 3.7. ábra jelöléseit figyelembe véve a koncentrációs galvánelemek elektromotoros erejét a fenti összefüggésből egyszerűsítés után kapjuk.



Elektród koncentrációs cella

Elektrolit koncentrációs cella

3.7. ábra: A koncentrációs galvánelemek felépítése

Miután az anyagi minőség azonos, a kifejezésben a $E_{MF}^{\circ} = 0$, és az *elektrolit koncentrációs celláknál* $\Delta \ln a_{M^+}^M = 0$, az *elektród koncentrációs celláknál* pedig $\Delta \ln a_{M^+}^S = 0$; a kifejezés az alábbiakra egyszerűsödik:

$$E_{MF} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^+}^{S'}}{a_{M^+}^{S''}} \quad \text{és} \quad E_{MF} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_M^{M''}}{a_M^{M'}} \quad (3.79.)$$

A koncentrációs galvánelemeknek pl. korrózió szempontjából van fontos szerepük. Elektrolit koncentrációs galvánelem képződhet, pl. a talajba fektetett fémes szerkezet esetén, ha a fémmel érintkező elektrolit (pl. a talajvíz) összetétele a fém egyes részeinél (pl. a cső hossza mentén) az elektrolit különbözik