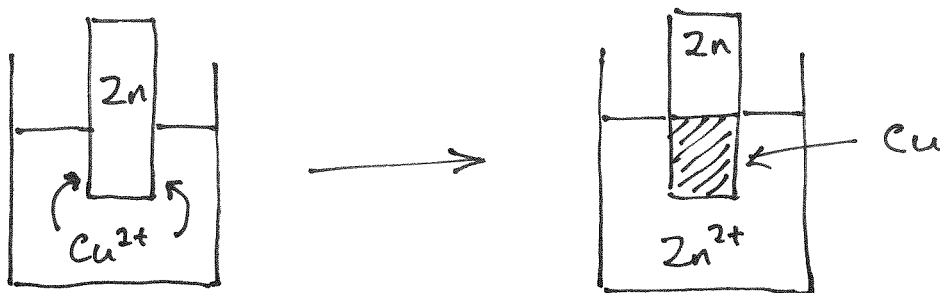


KAP 11 : ELEKTROKJEMI

Redoksreaksjon

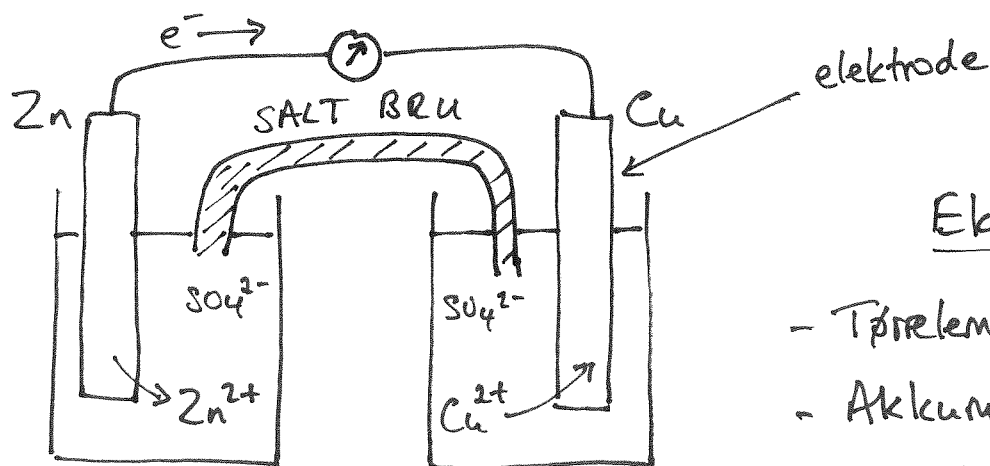


} halv-reaksjoner



Hvis vi atskiller 2 halv-reaksjoner kan vi tvinge elektronene til å gå gjennom en ledning.

⇒ strøm kilde = GALVANISK CELLE



Eksempler

- Tørrlement - batteri
- Akkumulatoren
- bly / H₂SO₄
- Brenselcelle

DEFN:

ANODE
↓
OKSIDASJON

KATODE
↓
REDUKSJON

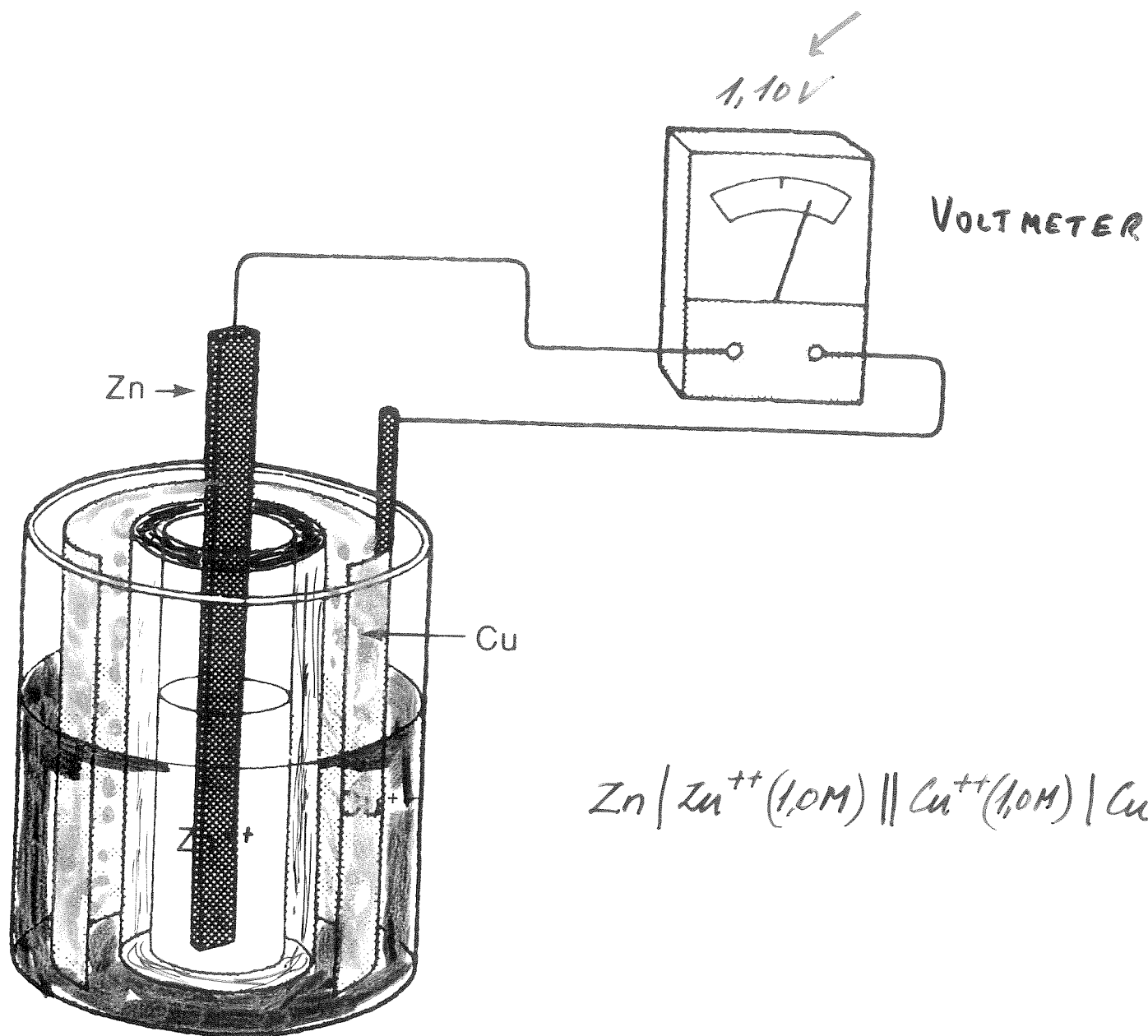
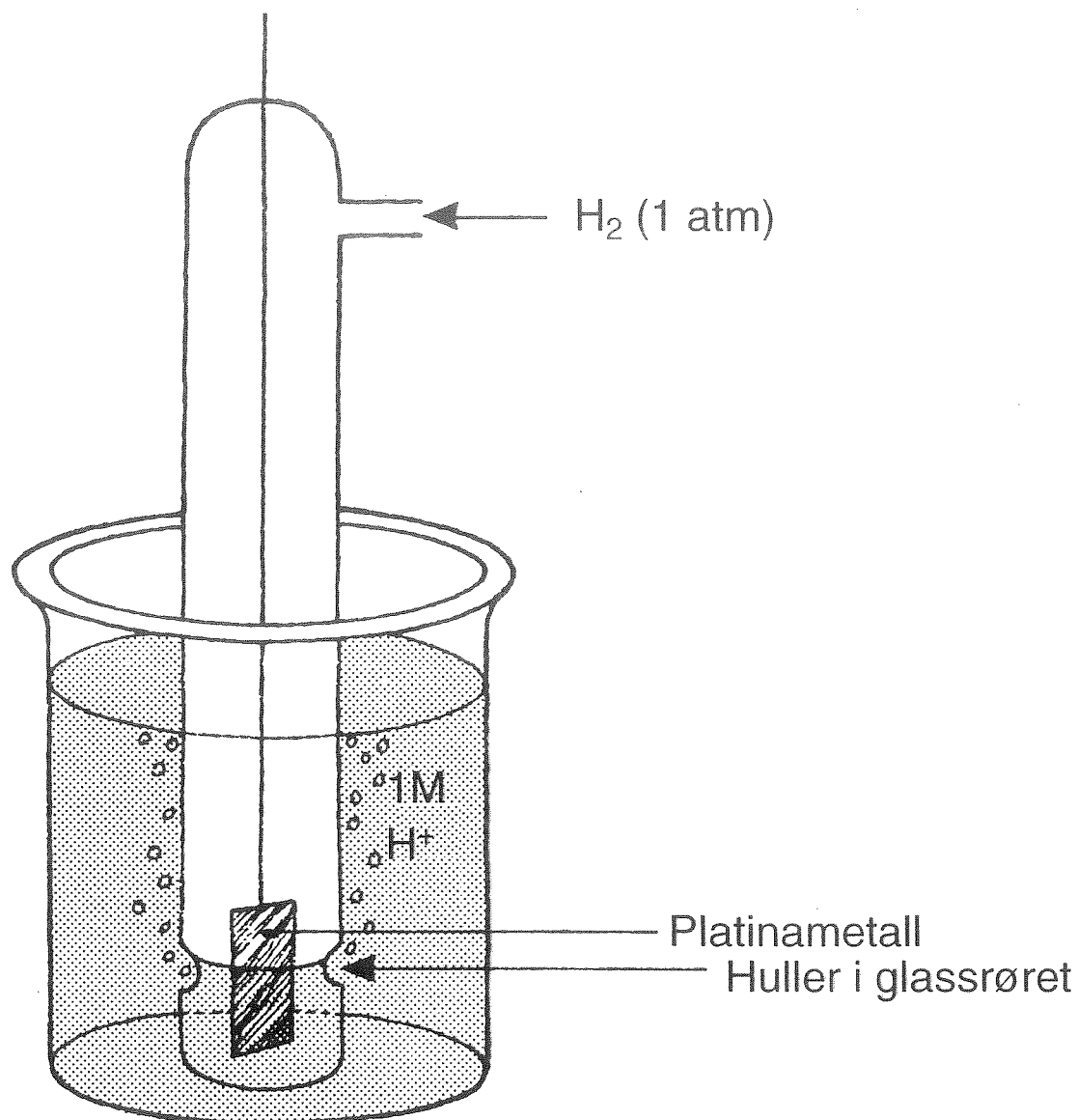
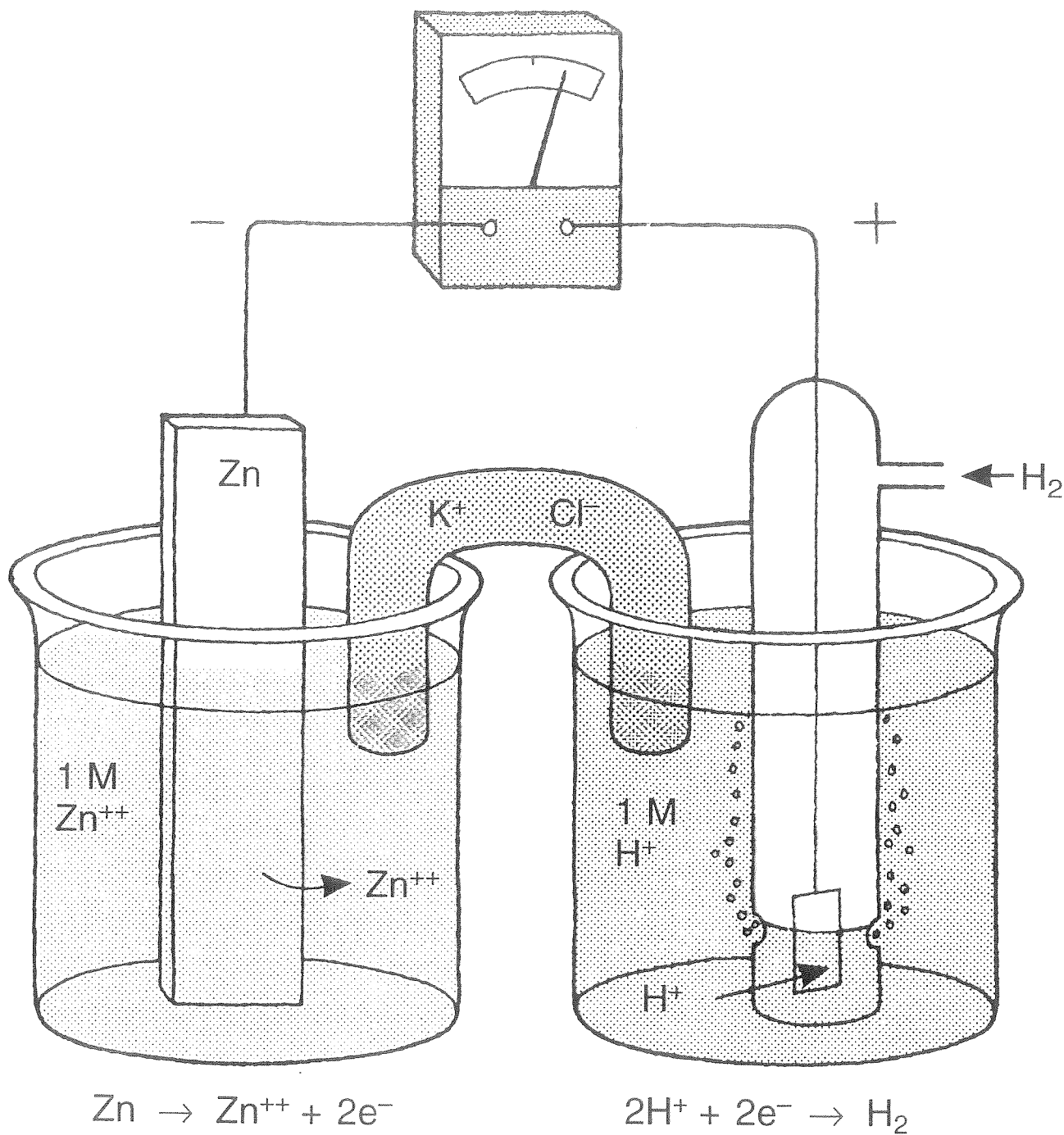


Fig. 11.5 Vanlig utførelse av Daniells element. Dette er i prinsippet samme celle som vist på figur 11.3.



Figur 11.8 En standard hydrogenelektrode består av et platinablikk i en 1 M H^+ -løsning omspylt av H_2 -gass ved 1 atm.



Figur 11.9 Apparatoppstilling for bestemmelse av E°_{red} for reduksjonen $\text{Zn}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$.

Fra Figur 11.9

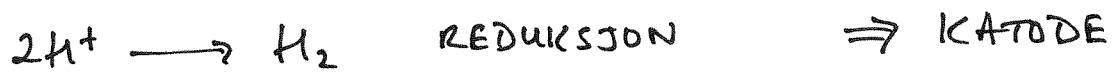
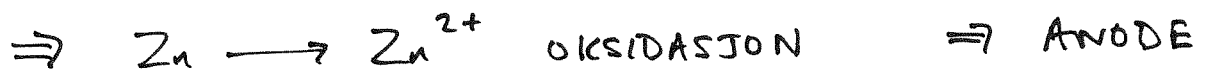


Men i hvilken retning går reaksjonen? Er det Zn^{2+} eller H^{+} som tar opp elektroner?

I følge målingen blir H-elektroden den positive polen

$\Rightarrow H^{+}$ tar opp e^{-} lettere enn Zn^{2+}

dvs. Zn ønsker å bli Zn^{2+} mer enn H_2 ønsker å bli H^{+}



Voltmeter viser 0,76 V = CELLEPOTENSIALET

Siden vi definert $2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2$ $E^{\circ} = 0,0$ V

så vet vi at 0,76 V kommer fra $Zn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn$

$E = E_{OKS} + E_{RED}$

$0,76 = E_{OKS} + 0$

$\Rightarrow E_{OKS} = 0,76$ V $Zn \rightarrow Zn^{2+}$

Men vi skriver alltid REDUKSJONSPOTENSIALER i tabellen

$\Rightarrow E_{RED}^{\circ} = -E_{OKS} = -0,76$ V $Zn^{2+} \rightarrow Zn$

ØKENDE EVNE TIL Å TA OPP ELEKTRONER.
ØKENDE STYRKE SOM OKSIDASJONSMIDLER.

ØKENDE EVNE TIL Å AVGI ELEKTRONER.
ØKENDE STYRKE SOM REDUKSJONSMIDLER.

Oks.-middel	Halvreaksjon	Red.pot. E°_{red} (volt)	Red.-middel
Li ⁺	Li ⁺ (aq) + e ⁻ → Li(s)	-3,04	Li
K ⁺	K ⁺ (aq) + e ⁻ ⇌ K(s)	-2,92	K
Na ⁺	Na ⁺ (aq) + e ⁻ ⇌ Na(s)	-2,71	Na
Mg ²⁺	Mg ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Mg(s)	-2,36	Mg
Al ³⁺	Al ³⁺ (aq) + 3e ⁻ ⇌ Al(s)	-1,66	Al
Cr ²⁺	Cr ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Cr(s)	-0,91	Cr
Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₂ (s) + 2e ⁻ ⇌ Fe(s) + 2 OH ⁻	-0,86	Fe*
H ₂ O	2 H ₂ O(l) + 2e ⁻ ⇌ H ₂ (g) + 2 OH ⁻ (aq)	-0,82	H ₂ *
Cd(OH) ₂	Cd(OH) ₂ (s) + 2e ⁻ ⇌ Cd(s) + 2 OH ⁻ (aq)	-0,81	Cd*
Zn ²⁺	Zn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Zn(s)	-0,76	Zn
Cr ³⁺	Cr ³⁺ (aq) + 3e ⁻ ⇌ Cr(s)	-0,74	Cr
Fe ²⁺	Fe ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Fe(s)	-0,44	Fe
PbSO ₄	PbSO ₄ (s) + 2e ⁻ ⇌ Pb(s) + SO ₄ ²⁻ (aq)	-0,35	Pb*
Ni ²⁺	Ni ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Ni(s)	-0,23	Ni
Sn ²⁺	Sn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Sn(s)	-0,14	Sn
Pb ²⁺	Pb ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Pb(s)	-0,13	Pb
H ⁺	2 H ⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ H ₂ (g)	0,00	H ₂
HgO*	HgO(s) + H ₂ O(l) + 2e ⁻ ⇌ Hg(l) + 2 OH ⁻ (aq)	+0,10	Hg*
Sn ⁴⁺	Sn ⁴⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Sn ²⁺ (aq)	+0,15	Sn ²⁺
Cu ²⁺	Cu ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Cu(s)	+0,34	Cu
Ni(OH) ₃	Ni(OH) ₃ (s) + e ⁻ ⇌ Ni(OH) ₂ (s) + OH ⁻ (aq)	+0,49	Ni(OH) ₂ *
I ₂	I ₂ (s) + 2e ⁻ ⇌ 2 I ⁻ (aq)	+0,54	I ⁻
MnO ₂ *	2 MnO ₂ (s) + NH ₄ ⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Mn ₂ O ₃ (s) + NH ₃ (aq) + OH ⁻ (aq)	0,74	Mn ₂ O ₃ *
Fe ³⁺	Fe ³⁺ (aq) + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺ (aq)	+0,77	Fe ²⁺
Ag ⁺	Ag ⁺ (aq) + e ⁻ ⇌ Ag(s)	+0,80	Ag
NO ₃ ⁻ *	NO ₃ ⁻ (aq) + 4 H ⁺ (aq) + 3e ⁻ ⇌ NO(g) + 2 H ₂ O(l)	+0,96	NO*
Br ₂	Br ₂ (l) + 2e ⁻ ⇌ 2 Br ⁻ (aq)	+1,07	Br ⁻
O ₂ *	O ₂ (g) + 4 H ⁺ (aq) + 4 e ⁻ ⇌ 2 H ₂ O(l)	+1,23	H ₂ O
MnO ₂ *	MnO ₂ (s) + 4 H ⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ (aq) + 2 H ₂ O(l)	+1,23	Mn ²⁺ *
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ₂ O ₇ ²⁻ (aq) + 14 H ⁺ (aq) + 6e ⁻ ⇌ 2 Cr ³⁺ (aq) + 7 H ₂ O(l)	+1,33	Cr ³⁺ *
Cl ₂	Cl ₂ (g) + 2e ⁻ ⇌ 2 Cl ⁻ (aq)	+1,36	Cl ⁻
Au ³⁺	Au ³⁺ (aq) + 3e ⁻ ⇌ Au(s)	+1,50	Au
MnO ₄ ⁻ *	MnO ₄ ⁻ (aq) + 8 H ⁺ (aq) + 5e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ (aq) + 4 H ₂ O(l)	+1,51	Mn ²⁺ *
PbO ₂ *	PbO ₂ (s) + SO ₄ ²⁻ (aq) + 4 H ⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ PbSO ₄ (s) + 2 H ₂ O(l)	+1,70	PbSO ₄ *
H ₂ O ₂ *	H ₂ O ₂ (aq) + 2 H ⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ 2 H ₂ O(l)	+1,77	H ₂ O
F ₂	F ₂ (g) + 2e ⁻ ⇌ 2 F ⁻ (aq)	+2,87	F ⁻

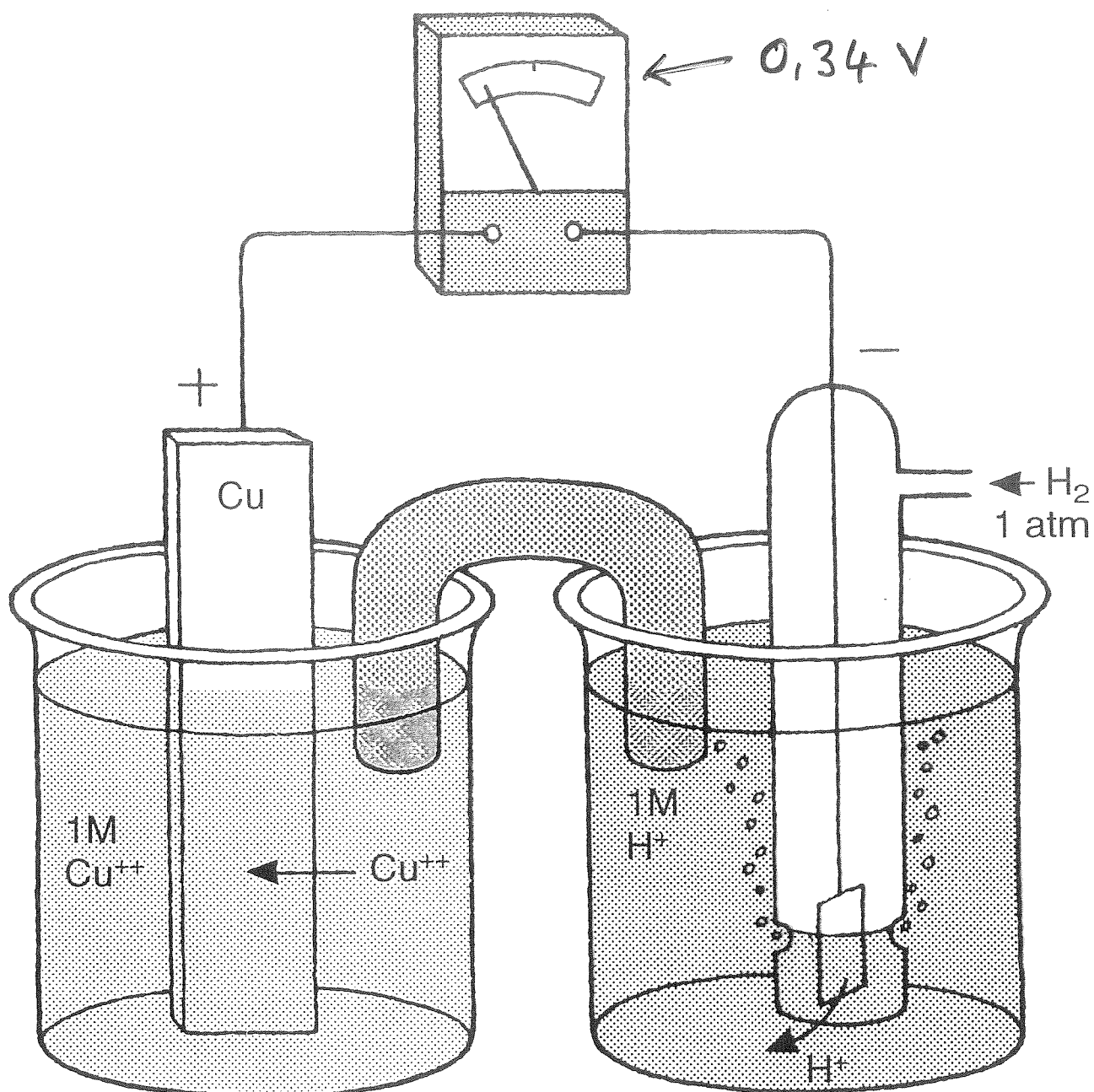
* Denne enheten virker bare som et oksidasjons-/reduksjonsmiddel når et annet ion/molekyl er til stede.

Tabell 11.1. Den elektrokjemiske spenningsrekka ved 25 °C. Oksidasjons- og reduksjonsmidler.

Den ELEKTROKJEMISKE SPENNINGSSREKKA

oks. midler ⇌ red. midler

Alle E°_{red} potensialer skrives som REDUKSJONER



Figur 11.11 Apparatoppstilling for bestemmelse av E°_{red} for reduksjonen $\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$.

Cu staven er den positive polen

⇒ Cu^{2+} tar opp e^{-} lettere enn H^{+}

⇒ Cu staven er katode (reduksjon)

E_0 for $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ er +0,34 V

Elektrokjemiske Spenningsrekke

1. Alle E° skrives som reduksjoner
2. Jo høyere reduksjonspotensialet jo sterkere oksidasjonsmiddel

Best eksempel

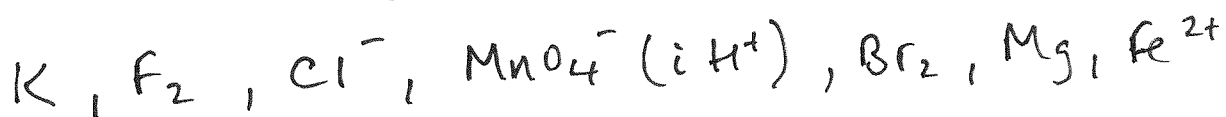


$$E_{red}^\circ = +2,87 \text{ V}$$

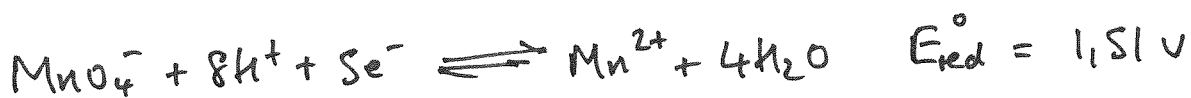
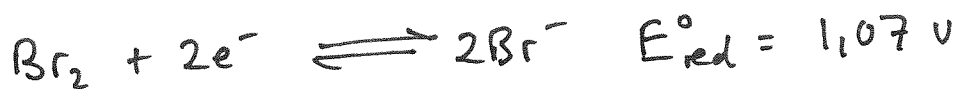
$\Rightarrow F_2$ er et veldig sterkt oksidasjonsmiddel

Oppgave

Hvilke av følgende er oksidasjonsmidler?



Oksidasjonsmidler finnes på venstre side i tabellen



Fe^{2+} , Br_2 , $MnO_4^- (i H^+)$ og F_2 er oksidasjonsmidler

E_{red}° er høyest for $F_2 \rightleftharpoons 2F^-$

$\Rightarrow F_2$ er det sterkeste oksidasjonsmiddel

K, Cl^- og Mg må være reduksjonsmidler

Potensialberegninger ut ifra spenningsrekke

$$E_{\text{RED}}^{\circ} = -E_{\text{OKS}}^{\circ} \quad \text{for en halv-reaksjon}$$

2 halv-reaksjoner = REDOKSREAKSJON

Potensialet for en redoksreaksjon = $E = E_{\text{RED}} + E_{\text{OKS}}$

Oppgave

Beregn cellepotensialet for reaksjonen i Daniells celle.



Fra spenningsrekke: $\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Zn} \quad E_{\text{RED}} = -0,76 \text{ V}$

$$\Rightarrow \text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \quad E_{\text{OKS}} = -E_{\text{RED}} = +0,76 \text{ V}$$



$$E_{\text{celle}}^{\circ} = E_{\text{RED}} + E_{\text{OKS}} = 0,76 + 0,34 = \underline{1,1 \text{ V}}$$

REGEL

Hvis $E_{\text{celle}} > 0$ går reaksjonen spontant til høyre

\Rightarrow Vi får $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ som produkter

Oppgave

Vil Zn, Fe og Cu reagere

med 1,0 M saltsyre (HCl)?

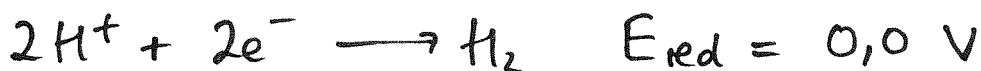
Zn



Hva kan skje?



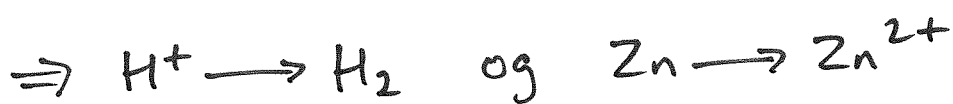
Fra spenningsrekka



Vi har 2 metoder for å løse oppgaven:

1. Det høyeste reduksjonspotensialet er det som skjer

$$0 > -0,76$$



2. $E_{\text{celle}} > 0$: reaksjonen går til høyre

$$E_{\text{celle}} = E_{\text{red}} + E_{\text{oks}}$$

Vi setter opp en celleraksjon fra 2 halv-reaksjoner





$$\Rightarrow E_{\text{celle}} = 0 + 0,76 = 0,76 > 0$$

\Rightarrow Reaksjonen går til høyre. Vi får $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$



fra spenningsrekke



$$0 > -0,44$$



eller
$$E_{\text{celle}} = E_{\text{red}} + E_{\text{oks}}$$

$$= 0 + 0,44$$

$$= 0,44 \text{ V}$$

$E_{\text{celle}} > 0$ Reaksjonen går til høyre

Vi får Fe^{2+} og H_2



Reagerer Cu med 1,0 M HCl ?



Fra spenningsrekke:



\Rightarrow Ingen reaksjon. Cu vil bli Cu.

Oppgave

Reagerer Cu med HNO₃ ?



Vi finner både H⁺ og NO₃⁻ på venstre i spenningsrekke.



$$0,96 > 0,34$$

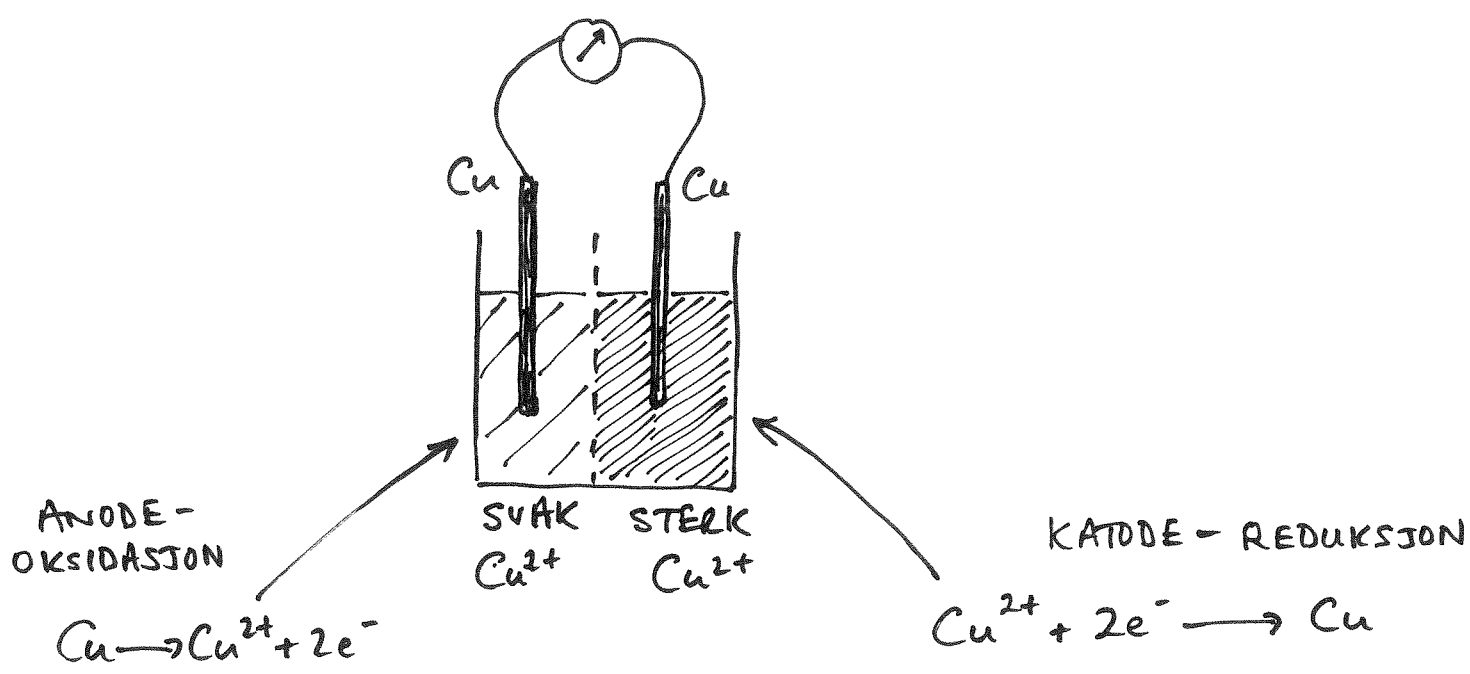
\Rightarrow Reaksjon (A) går til høyre

\Rightarrow Reaksjon (B) må gå til venstre



Balansert

Potensialberegninger når løsningene ikke er 1,0 M



Rimelig å anta at Cu^{2+} blir dannet der det er lite Cu^{2+} ioner i løsningen fra før, dvs. balansering av konsentrasjonene mot likevekt.

Kvantitative Beregninger



NERNST LIKNING

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \lg \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg Q$$

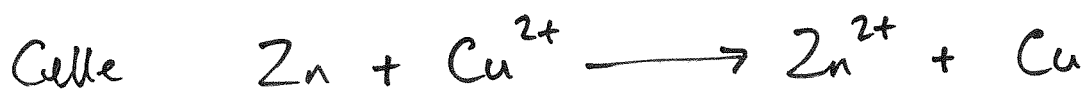
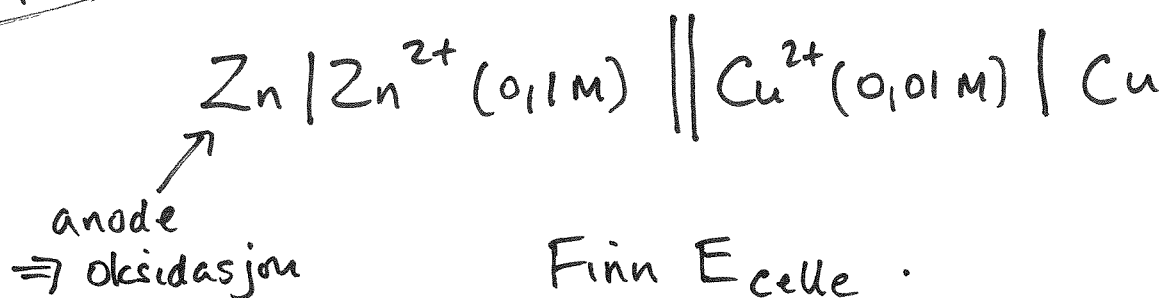
↑ potensialet for 1,0 M løsning ↑ antall elektroner overført ← reaksjons-kvotienten

Hvis $E = 0$ da har vi likevekt. Ingen strøm.

$$\Rightarrow E^{\circ} = + \frac{0,059}{n} \lg K$$

← likevektskonstanten

Eksempel



$$E^{\circ}_{\text{OKS}} = -E^{\circ}_{\text{RED}} = -(-0,76) = 0,76 \text{ V}$$



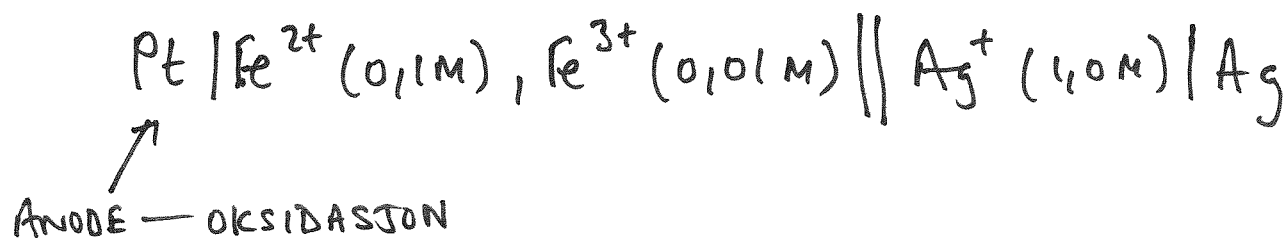
$$E^{\circ}_{\text{RED}} = 0,34 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{OKS}} + E^{\circ}_{\text{RED}} = 0,76 + 0,34 = 1,1 \text{ V}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$= 1,1 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,01} = \underline{\underline{1,07 \text{ V}}}$$

Hva er potensialet for cellen i Fig. 11.14 ?



Vi bruker en platinum elektode når det finnes ingen metall i en halv-celle



$$E_{\text{OKS}}^{\circ} = -E_{\text{RED}}^{\circ} = -(0,771) \text{ V}$$



$$E_{\text{RED}}^{\circ} = 0,80 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_{\text{celle}}^{\circ} &= E_{\text{OKS}} + E_{\text{RED}} \\ &= -0,771 + 0,80 \\ &= 0,029 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E_{\text{celle}} = E_{\text{celle}}^{\circ} - \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ag}^+]}$$

$$= 0,029 - 0,059 \lg \frac{0,01}{0,1 \times 1}$$

$$= \underline{\underline{0,088 \text{ V}}}$$

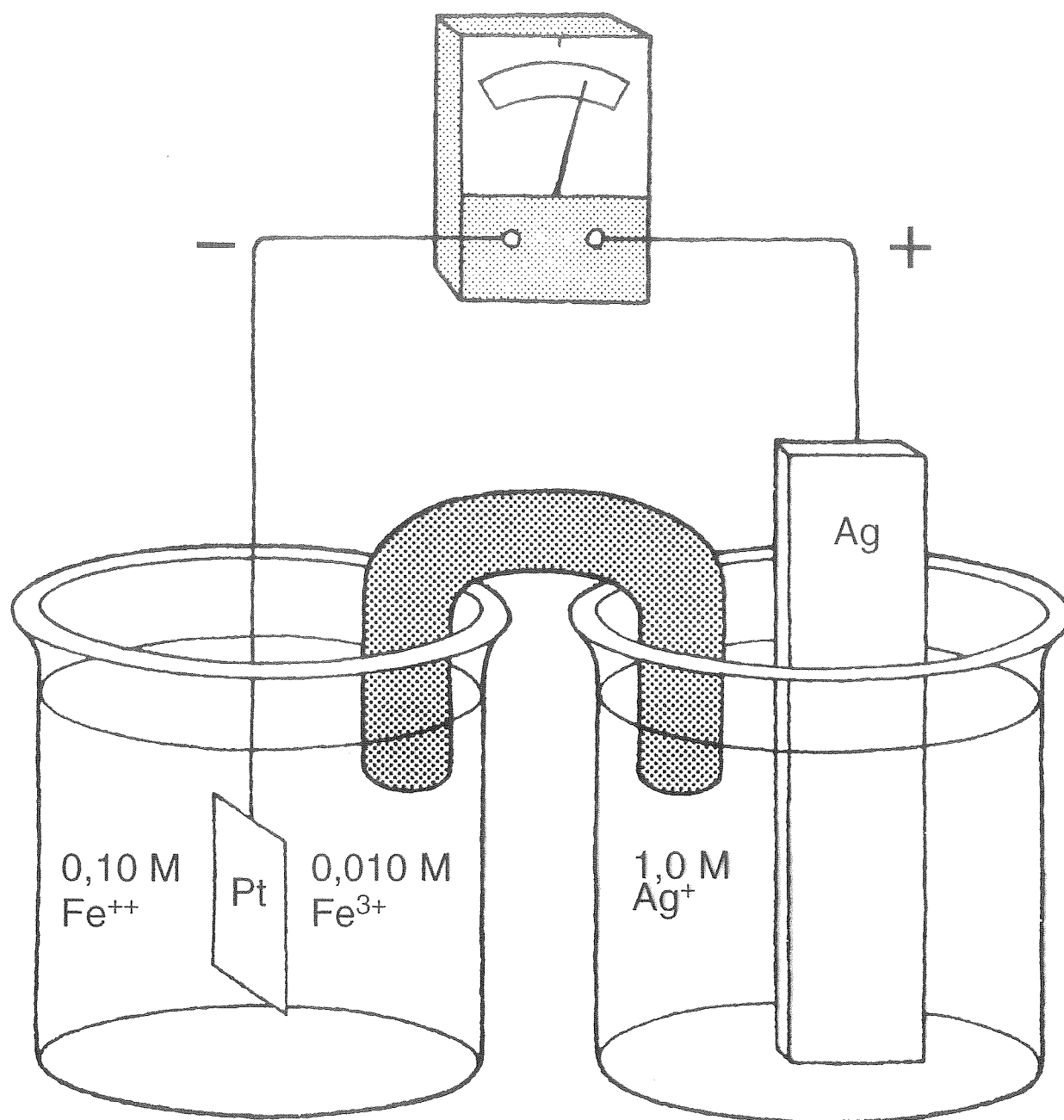
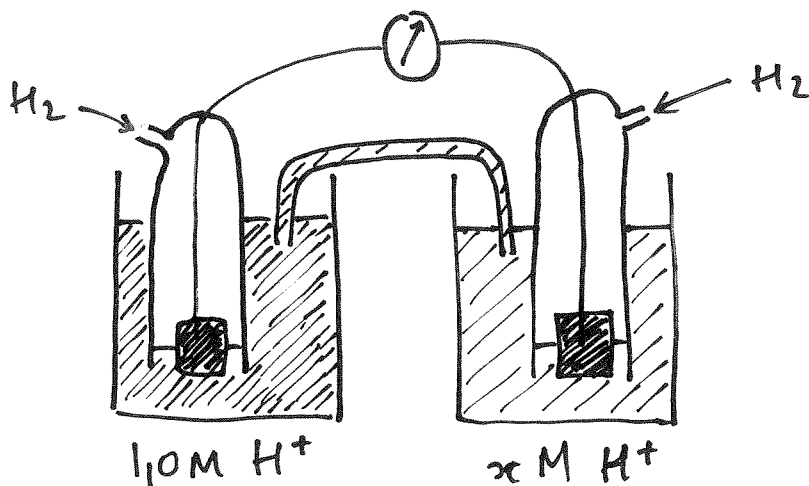


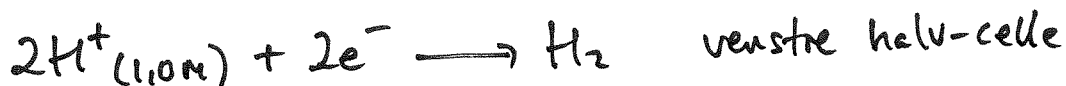
Fig 11.14 Fe^{2+} avgir elektroner på platinaelektroden og danner Fe^{3+} . I høyre halvcelle tar Ag^{+} -ioner opp elektroner og blir til Ag-atomer.

Eksempel

Vi lager en celle av $1,0 \text{ M H}^+ / \text{H}_2$
og $x \text{ M H}^+ / \text{H}_2$. Platinum elektroder.



Hvis $x < 1,0$ skjer det følgende



$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{0,059}{n} \lg Q \\ &= 0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]_{x \text{ M}}^2}{[\text{H}^+]_{1,0 \text{ M}}^2} \end{aligned}$$

$$= -\frac{0,059}{2} \cdot 2 \lg \frac{[\text{H}^+]_{x \text{ M}}}{[\text{H}^+]_{1,0 \text{ M}}}$$

$$= -0,059 \lg [\text{H}^+]_{x \text{ M}} \quad \text{Men } \text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

$$\Rightarrow E = +0,059 \cdot \text{pH}$$

pH meteret måler potensialet og ut ifra dette kan vi finne pH.

Nernst formel for en halv-reaksjon



Vi vet $E_{\text{red}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$ fra spenningsrekka

Hva om $[\text{Fe}^{2+}]$ og $[\text{Fe}^{3+}] \neq 1,0 \text{ M}$?

$$\begin{aligned} E_{\text{red}} &= E_{\text{red}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg Q \\ &= 0,77 - 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \end{aligned}$$

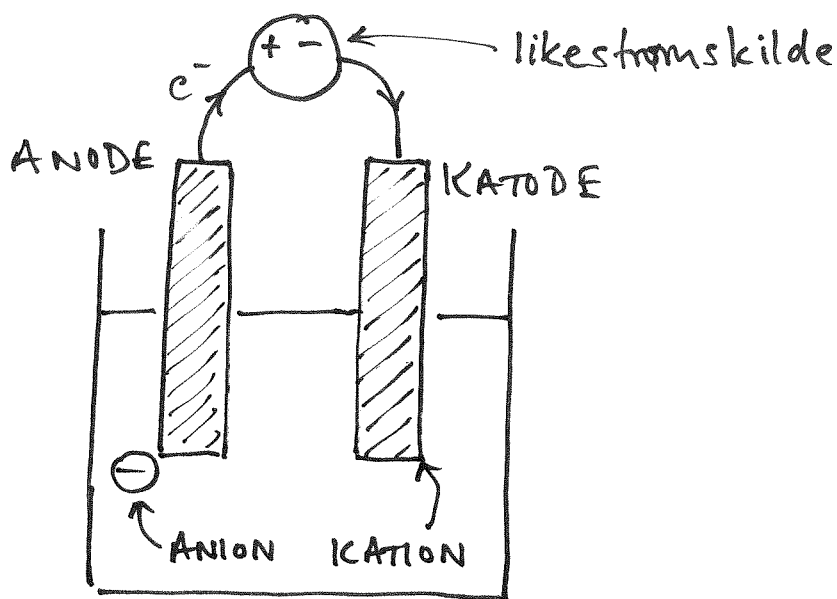
Generelt for: oksidert form + $ne^{-} \longrightarrow$ redusert form

$$E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{red}]}{[\text{oks}]}$$

ELEKTROLYSE

Fra før - Galvanisk celle: spontan reaksjon
lager strøm, $E > 0$

Men hvis $E_{\text{celle}} < 0$ må vi tilføre energi for å få
reaksjonene til å gå. Dette er ELEKTROLYSE!



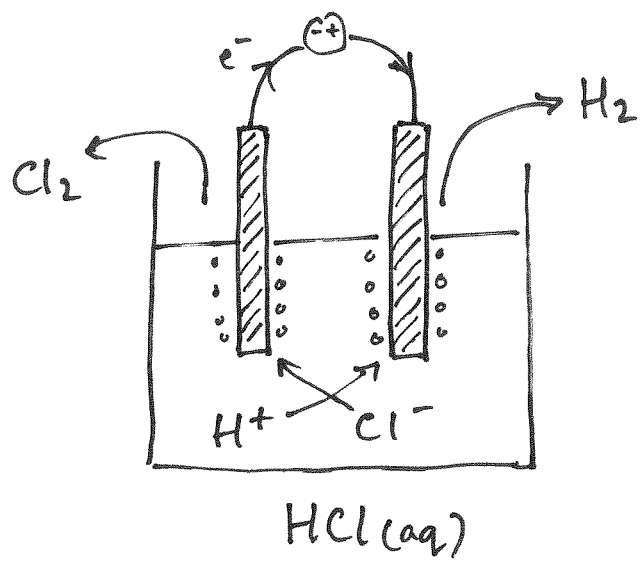
Vi pumper elektroner til en elektrode hvor det skjer
reduksjon. Og vi suger elektroner fra anoden.

REDUKSJON \longrightarrow KATODE her går kationer

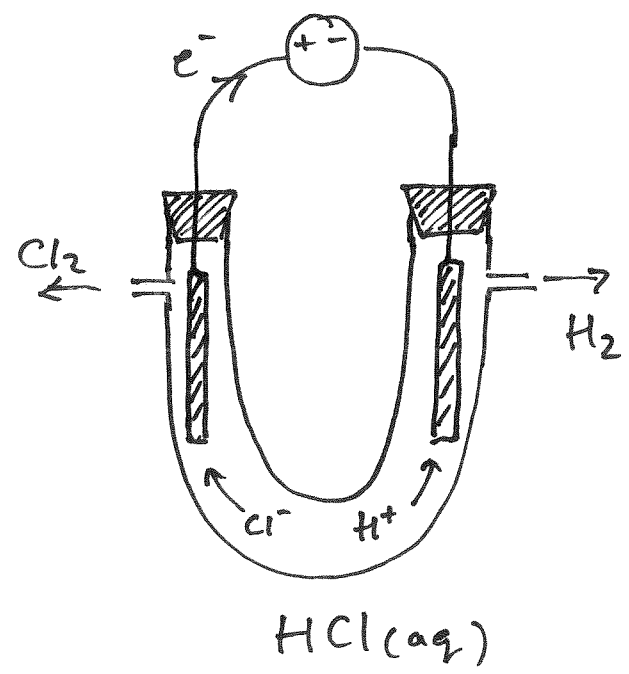
OKSIDASJON \longrightarrow ANODE her går anioner

Vi kan bruke ioner i vannløsning eller smeltet ionisk
forbindelse.

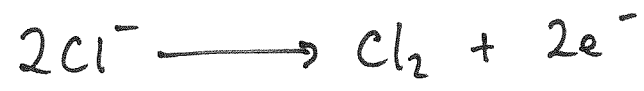
Eksempel



bedre
design



ANODE



$$E_{\text{OKS}}^{\circ} = -1,36 \text{ V}$$

KATODE



$$E_{\text{RED}}^{\circ} = 0,0 \text{ V}$$

Summere:



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{OKS}} + E_{\text{RED}} = -1,36 \text{ V}$$

$E < 0$ Da må vi bruke energi for å få reaksjonen over til høyre

\Rightarrow Vi trenger strøm \Rightarrow ELEKTROLYSE

pH øker på katoden (blir mer basisk) fordi H^+ minker

Stoffmeng. utskilt vs. Elektrisitetsmengde

Fig 11.18

Hvor mye strøm trenger jeg for å få utfelt et mol Ag?



⇒ 1 mol sølv trenger 1 mol Ag^+ og 1 mol elektroner

$$1 \text{ mol elektroner} = 6,022 \times 10^{23} \text{ elektroner}$$

Fra tabell

Ladningen per elektron = $1,6022 \times 10^{-19}$ Ampersekund

As = Coulomb

⇒ 1 mol elektroner har ladningen =

$$= 6,022 \times 10^{23} \times 1,6022 \times 10^{-19}$$

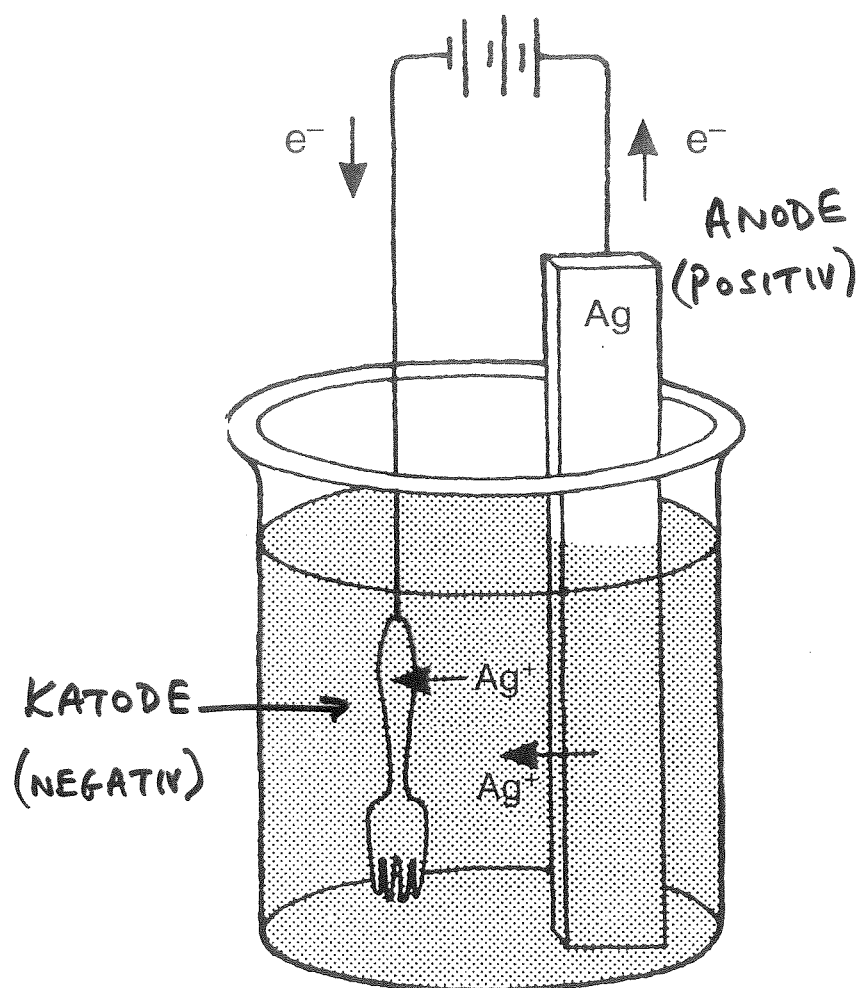
$$= 96500 \text{ As}$$

$$= \underline{26,8 \text{ Ah}}$$

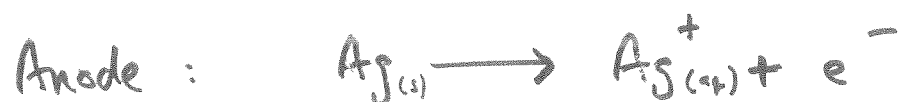
h = hour (time)

⇒ for å få utfelt 1 mol Ag (107,9 g) trenger

vi 26,8 Ah i energi



Figur 11.18 Apparatur for forsølving. Gjenstanden som skal belegges med sølv, blir koblet som katode.



Hva med 1 mol Cu fra Cu^{2+} ?



Vi trenger $2e^{-}$ per atom Cu.

$$\Rightarrow \text{Vi trenger } 2 \times 26,8 = \underline{53,6 \text{ Ah}}$$

Hva med 1 mol Al fra Al^{3+} ?



$$\Rightarrow \text{Vi trenger } 3 \text{ mol } e^{-} = 3 \times 26,8 \\ = \underline{80,4 \text{ Ah}}$$

REGEL

$$\text{Antall mol utfelt} = \frac{\text{strømstyrke (Amp)} \times \text{i timer (hrs)}}{26,8 \times n}$$

= $\frac{\text{mass}}{\text{Am}}$

↑
antall elektroner overført

$$\text{Energi (kWh)} = \frac{\text{I} \times \text{U} \times \text{h}}{1000} = \frac{\text{AMP} \times \text{VOLT} \times \text{timer}}{1000}$$

Oppgave

Vi gjør fornickling $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}$

Hvor mye nikkell blir utfelt når strømmen er 5A for 30 minutter?

$$m_{\text{Ni}} = m = \frac{I \times t}{26,8 \text{ n}} = \frac{\text{masse}}{A_m}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{masse} &= \frac{I \times t \times A_m}{26,8 \text{ n}} \\ &= \frac{5 \times 0,5 \times 58,71}{26,8 \times 2} \\ &= \underline{2,7 \text{ g Ni}} \end{aligned}$$

Oppgave

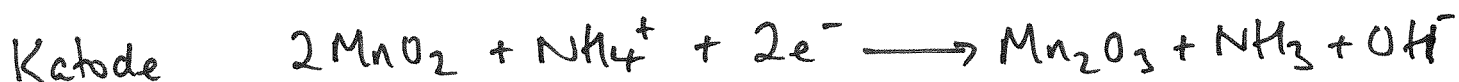
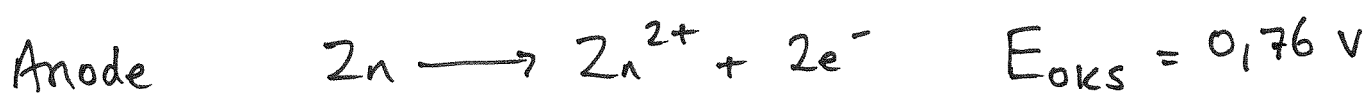
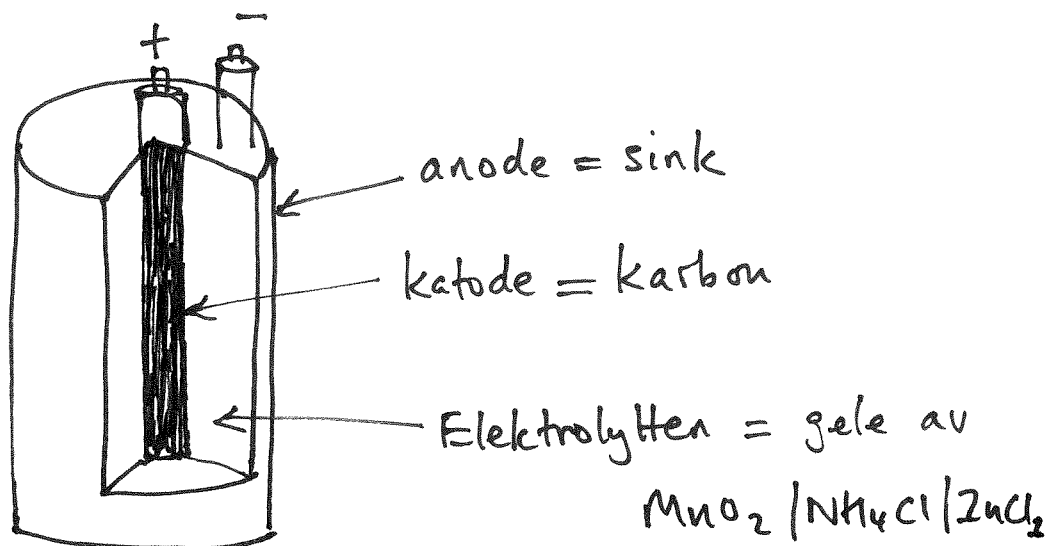
Jeg ønsker å belegge en gjenstand med 30g sølv. Hvor lang tid tar det med 6,0 A?

$$m_{\text{Ag}} = m = \frac{I \times t}{26,8 \text{ n}} = \frac{\text{masse}}{A_m}$$

$$\begin{aligned} t &= \frac{26,8 \text{ n} \times \text{masse}}{I \times A_m} \\ &= \frac{26,8 \times 30}{6 \times 107,9} = 1,24 \text{ timer} \\ &= \underline{1 \text{ timer } 14,5 \text{ min}} \end{aligned}$$

Batterier

① Tørrrelement (ingen vann/væske)



$$E_{RED} = 0,74 \text{ V}$$

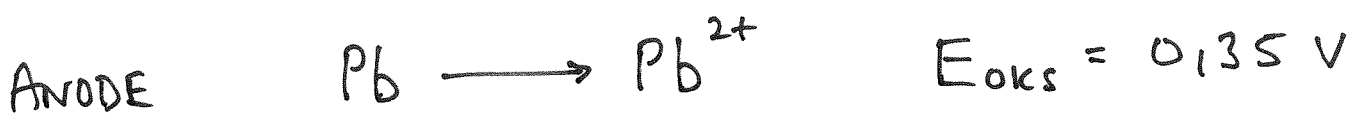
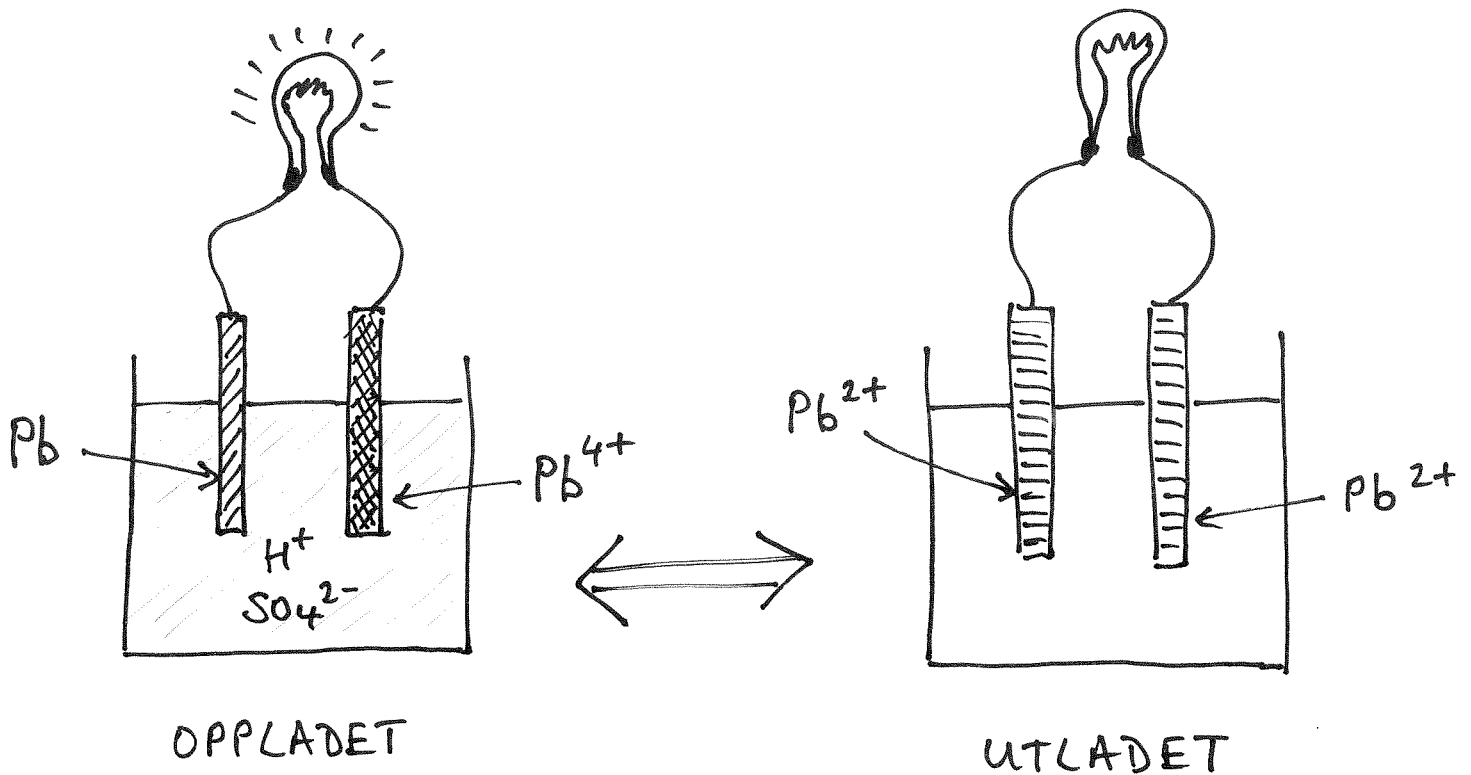
$$E_{celle} = E_{OKS} + E_{RED}$$

$$= 0,76 + 0,74$$

$$= \underline{1,5 \text{ V}}$$

② Blyakkumulatoren

- er et reversibelt element, dvs. det kan bli ladet opp og ladet ut igjen flere ganger.



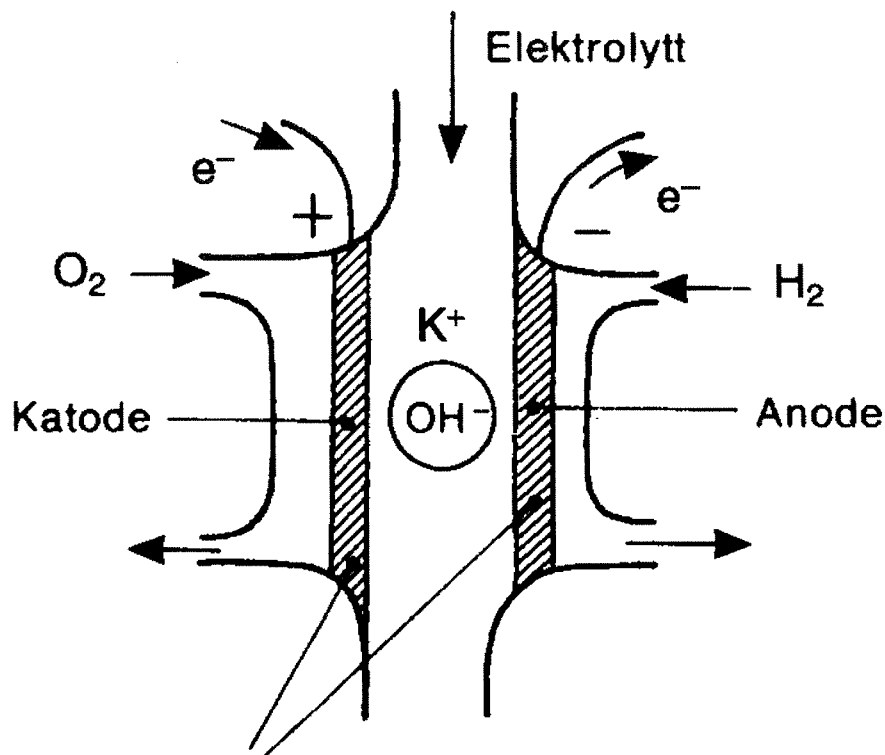
$$E_{celle} = E_{OKS} + E_{RED} = 2,05 \text{ V}$$

6 celler i serie = 12 V batteri

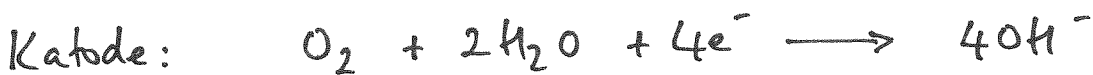
Brenselceller

Kjemisk energi \longrightarrow elektrisk energi med en
virkningsgrad = 60-75% ! (varmekraftverk = 30-50%)

Vanligste brenselcelle = $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



Elektroder av porøst nikkel



$$E_0 = 1,23 \text{ V}$$

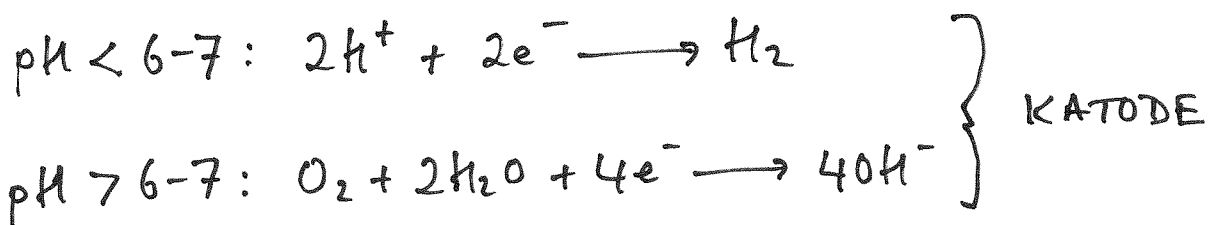
Brukt i u-båter, romskip, prototype biler osv.

Kilder til H_2 = $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{H}_2, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2 \text{ i } \text{C}, \text{hydrier}$

Korrosjon

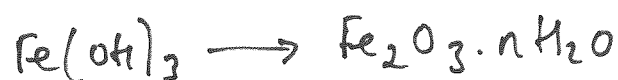
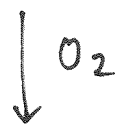
Angrep på et metall forårsaket av luft og/eller vann og av stoffer som luft eller vann inneholder eks. salter

Metaller blir oksidert



Elektrolytt = vann Saltvann er best \longrightarrow iones!

Ved nøytral pH = 7:



RUST!

$n \approx 3$

Korrosjonsbeskyttelse

1/ Offeranode = katodisk beskyttelse

Dekker stål (Fe) med en anode laget av et mer reaktivt metall.



Mange skip og offshore installasjoner bruker offeranoder.

Biler, buss osv. Det heter GALVANISERING

2/ Korrosjonshekkere

Et kjemikalie som hemmer tæring av metaller som jern.

3/ Maling