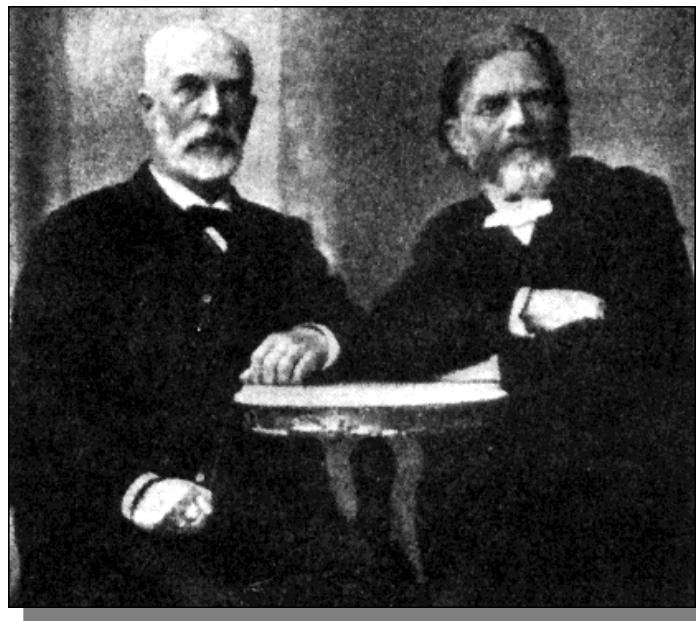




## MENA1001; Materialer, energi og nanoteknologi - Kap. 6

# Kjemiske og elektrokjemiske reaksjoner og likevekter



Litt repetisjon om  $\Delta G$  og  $K$

Likevekter

Syre-base

Løselighet

Komplekser

Red-oks

Elektrokjemi

Truls Norby

Kjemisk institutt  
Universitetet i Oslo

Senter for Materialvitenskap og  
nanoteknologi (SMN)

Forskningsparken  
FERMiO  
Gaustadalleen 21  
0349 Oslo

truls.norby@kjemi.uio.no



## Kort repetisjon fra Kap. 3; Hva skjer i et lukket system?

- $\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S$
- $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$
- $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$
- $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$
- Spontane prosesser:  $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S < 0$
- Likevekt:  $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = 0$
- Likevekt:  $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$

# Likevekt !



- Repetisjon:
- For reaksjonen  $aA + bB = cC + dD$
- Relasjon mellom Gibbs energi-forandring og reaksjons-kvotient Q:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

- Ved likevekt:  $\Delta_r G = 0$ :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G^0 = -RT \ln \left( \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{likevekt}}$$

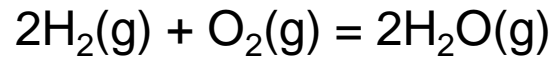
$$\left( \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{likevekt}} = K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \quad \text{eller} \quad \ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \quad \text{eller} \quad \Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

- Ved likevekt:  $Q = K$ , likevektskonstanten (massevirkningskoeffisienten)



## Repetisjon: $\Delta_r G^0$ og $K$

- $\Delta_r G^0$  sier noe om energibalansen når  $Q = 1$ .
- $K$  sier noe om hva  $Q$  må bli for å oppveie dette.
- Eksempel:



$$\Delta_r G^0 \ll 0$$

Reaksjonen er energetisk gunstig hvis  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{O}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ .

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \gg 1$$

Produktene kommer i stor overvekt før likevekt oppnås.

- I dette kapitlet skal vi bruke slike relasjoner når vi gjør oss kjent med typiske og viktige kjemiske reaksjoner og likevekter.



# Hva blir situasjonen ved likevekt?

- Hva blir mengdene av produkter og reaktanter?
- Eller aktiviteter eller partialtrykk?
- Eller konsentrasjoner?

- Vi bruker:

## Likevektskoeffisienten

- Verdien får vi fra standard Gibbs energiendring som i sin tur kommer fra standard entalpi- og entropiendringer.

## Elektronøytraliteten

- Konsentrasjonen av negative og positive ladninger må balansere hverandre

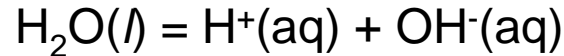
## Massebalanser

- Atomene vi starter med må vi ha tilbake etterpå

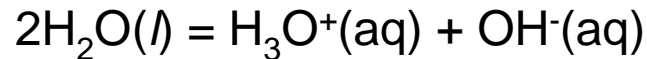
- VI må ha like mange uavhengige ligninger som antall ukjente species eller konsentrasjoner

# Vann; autoprotolyse-likevekten

- Autoprotolyse:



eller



$$K_W = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})} a_{\text{OH}^-(\text{aq})}}{a_{\text{H}_2\text{O}(l)}^2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] [\text{OH}^-(\text{aq})]}{\left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}(l)}}{a_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0}\right)^2} \approx [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]$$

- Likevektskonstanter er i prinsippet benevningsløse, men vi bruker likevel ofte benevning «for sikkerhets skyld» eller pga. faktiske omgjøringer;

$$K_{W,298} = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})] = 1,0 * 10^{-14} \text{M}^2$$

# Autoprotolyse i rent vann

- To species:  $H_3O^+(aq)$  og  $OH^-(aq)$
- Vi trenger to uavhengige ligninger for å finne "løsningen":
- Likevekt:

$$K_{W,298} = [H_3O^+(aq)][OH^-(aq)] = 1,0 * 10^{-14} M^2$$

- Elektronøytralitet:

$$[H_3O^+(aq)] = [OH^-(aq)]$$

- ved innsetting:

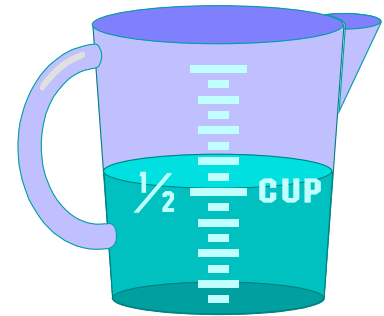
$$K_{W,298} = [H_3O^+(aq)][H_3O^+(aq)] = [H_3O^+(aq)]^2 = 1,0 * 10^{-14} M^2$$

$$[H_3O^+(aq)] = \sqrt{K_{W,298}} = 1,0 * 10^{-7} M$$

$$[OH^-(aq)] = [H_3O^+(aq)] = 1,0 * 10^{-7} M$$

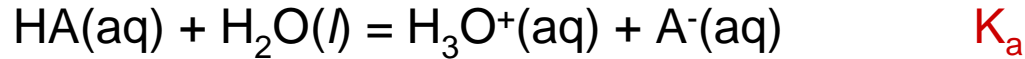
$$pH = -\log[H_3O^+(aq)] = 7$$

$$pOH = -\log[OH^-(aq)] = 7$$



# Brønsted-syrer og -baser

- Brønsted-syre: Stoff som avgir protoner

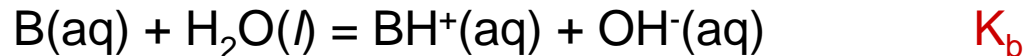


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(aq)][\text{A}^-(aq)]}{[\text{HA}(aq)]}$$

Eks. vann som syre:  $2\text{H}_2\text{O}(l) = \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$

$\text{H}_2\text{O}(l)$  og  $\text{OH}^-(aq)$  er korresponderende syre-base-par

- Brønsted-base: Stoff som opptar protoner



Eks.:  $\text{A}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{HA}(aq) + \text{OH}^-(aq)$

$\text{HA}(aq)$  og  $\text{A}^-(aq)$  er korresponderende syre-base-par

Eks. vann som base:  $2\text{H}_2\text{O}(l) = \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$

$\text{H}_3\text{O}^+(aq)$  og  $\text{H}_2\text{O}(l)$  er korresponderende syre-base-par



# Sterke og svake syrer og baser

- Sterk syre:  $K_a > 1$

Eks. ( $K_a \gg 1$ ): HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>

- H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> er en sterk syre

- Svak syre:  $K_a < 1$

Eks. ( $K_a \ll 1$ ): CH<sub>3</sub>COOH, HCOOH, (COOH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O

- Sterk base:  $K_b > 1$

Eks. ( $K_b \gg 1$ ): ...ingen...!?

- OH<sup>-</sup> er en sterk base

- Svak base:  $K_b < 1$

Eks. ( $K_b \ll 1$ ): NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O

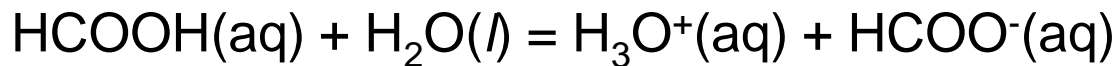
For korresponderende syre-base-par:  $K_a * K_b = K_w$  eller  $pK_a + pK_b = 14$ .

Den korresponderende basen til en sterk syre er en meget svak base.

Den korresponderende basen til en svak syre er en svak base.

Og omvendt...!

## Svak, enprotisk syre; eks.: maursyre HCOOH



Startkonsentrasjon:  $[\text{HCOOH}(\text{aq})]_0 = c_0$

Vi vil finne  $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]$  (eller pH) ved likevekt. Tre ukjente, tre ligninger:

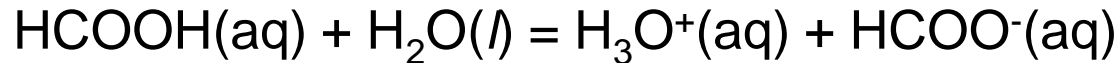
Likevekt : 
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HCOO}^-(\text{aq})]}{[\text{HCOOH}(\text{aq})]}$$

Elektronøytralitet : 
$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = [\text{HCOO}^-(\text{aq})] + \cancel{[\text{OH}^-(\text{aq})]}$$

Massebalanse : 
$$[\text{HCOO}^-(\text{aq})] + [\text{HCOOH}(\text{aq})] = [\text{HCOOH}(\text{aq})]_0$$

Setter inn: 
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HCOO}^-(\text{aq})]}{[\text{HCOOH}(\text{aq})]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]^2}{c_0 - [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Svak, enprotisk syre; eks.: maursyre  $\text{HCOOH}$ , forts.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HCOO}^-(\text{aq})]}{[\text{HCOOH}(\text{aq})]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]^2}{c_0 - [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Hvis  $x \ll c_0$ :  $x = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = \sqrt{K_a c_0}$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = -\frac{1}{2}\log K_a - \frac{1}{2}\log c_0 = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log c_0)$$

Ellers, mer generell løsning:  $x^2 + K_a x - K_a c_0 = 0$   $x = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2}$

## Svak base + sterk syre

Beregning av pH i en blanding av  $\text{HCOONa(aq)}$  og  $\text{HCl(aq)}$ .

Tradisjonell metode: Forstå hva som skjer, delt i steg.

Eksempel: Blander 3 L 1 M  $\text{HCOONa}$  og 1 L 1 M  $\text{HCl}$ :

Reaksjonsligning:  $\text{HCOOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HCOO}^-(\text{aq})$

Før fortytning:	0	1	1
Etter fortytning:	0	0,25	0,75
Etter reaksjon:	0,25	0	0,50
Etter likevekt:	$0,25 - x$	$x$	$0,50 + x$

$\text{Na}^+(\text{aq})$  og  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  er "tilskuer-ion"



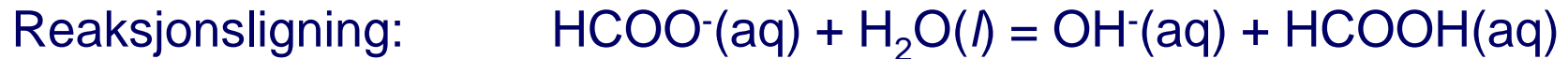
# Svak syre + sterk base

pH i en blanding av HCOOH(aq) og NaOH(aq).

Tradisjonell metode

Eksempel: Blander 3 L 1 M HCOOH og 1 L 1 M NaOH.

Bruker base-reaksjonen ( $K_b = K_w/K_a$ ) i stedet for syre-reaksjonen:



Før fortynning:	0	1	1
Etter fortynning:	0	0,25	0,75
Etter reaksjon:	0,25	0	0,50
Etter likevekt:	0,25 - x	x	0,50 + x

Na<sup>+</sup>(aq) er "tilskuer-ion"

# Buffer av maursyre og dens natriumsalt (natriumformiat)



pH i en buffer av  $\text{HCOOH}(\text{aq})$  og  $\text{HCOO}^-(\text{aq})$ ; tradisjonell metode

Eksempel: blander 1 L 1 M  $\text{HCOOH}$  og 1 L 1 M  $\text{HCOONa}$ .

Reaksjonsligning:  $\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HCOO}^-(\text{aq})$

Før fortynning:	1	0	1
Etter fortynning:	0,5	0	0,5
Etter reaksjon: (ingen sterk syre/base)			
Etter likevekt:	$0,5 - x$	$x$	$0,5 + x$

$$\text{Likevekt : } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HCOO}^-(\text{aq})]}{[\text{HCOOH}(\text{aq})]} = \frac{x(0,5 + x)}{0,5 - x}$$

$$\text{Hvis } x \ll 0,5: x = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = K_a$$

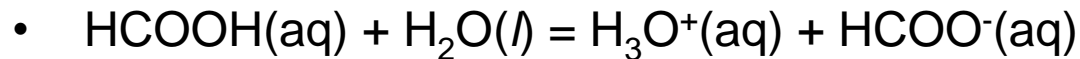
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = -\log K_a = \text{p}K_a$$

$\text{Na}^+(\text{aq})$  er "tilskuer-ion"

# Buffer av maursyre og natriumformiat, fortsatt

pH i en buffer av  $\text{HCOOH}(\text{aq})$  og  $\text{HCOO}^-(\text{aq})$ .

Eksempel: blander 1 L 1 M  $\text{HCOOH}$  og 1 L 1 M  $\text{HCOONa}$ .



Tre ukjente, tre ligninger:

Likevekt :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HCOO}^-(\text{aq})]}{[\text{HCOOH}(\text{aq})]}$$

Elektronøytralitet :

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] + [\text{Na}^+(\text{aq})] = [\text{HCOO}^-(\text{aq})] + \cancel{[\text{OH}^-(\text{aq})]}$$

Massebalanse :

$$[\text{HCOO}^-(\text{aq})] + [\text{HCOOH}(\text{aq})] = [\text{HCOO}^-(\text{aq})]_0 + [\text{HCOOH}(\text{aq})]_0$$

Setter inn, etter fortynning:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]([\text{Na}^+(\text{aq})] + \cancel{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]})}{([\text{HCOOH}(\text{aq})]_0 + [\text{HCOO}^-(\text{aq})]_0) - ([\text{Na}^+(\text{aq})] + \cancel{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]})} = \text{osv.}$$

# Buffer

- Hvis A og B er korresponderende par av svak syre og svak base, og  $[A], [B] \gg [H_3O^+], [OH^-]$  har vi en buffer.

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]}$$

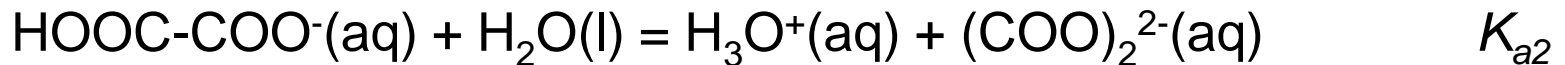
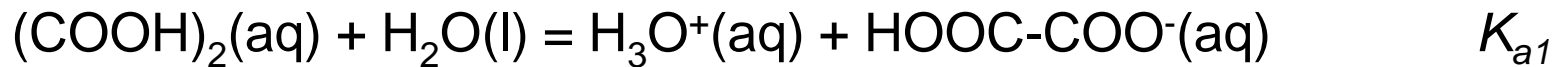
- Bufferen kan reagere med sterk syre eller sterk base og omgjør denne til svak base eller svak syre; A/B-forholdet endres med dette litt, men pH "bufres" og endrer seg lite så lenge man ikke overskrider bufferkapasiteten.





# Toprotisk syre; oksalsyre HOOC-COOH eller (COOH)<sub>2</sub>

- Oksalsyre brukes i syntese-laboppgaven. Den er toprotisk:



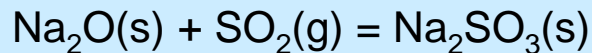
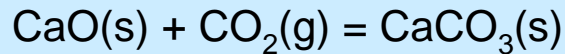
Syrestyrken avtar som hovedregel med 5 størrelsesordener per proton for flerprotiske syrer:  $K_{a2} = K_{a1}/10^5$        $pK_{a2} = pK_{a1} + 5$

Delvis protolysert oksalsyre, HOOC-COO<sup>-</sup>(aq), er en amfolytt:

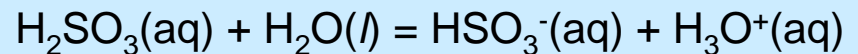
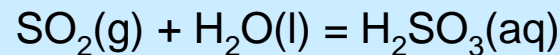


# Andre syre-base-begrep

- Trivielt, men likevel nyttig: Et surt stoff er et stoff som reagerer med et basisk stoff, og omvendt.



- Et surt stoff er et stoff som avspalter  $\text{H}^+$  fra vann:

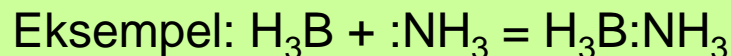
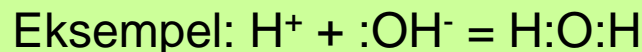


- Et basisk stoff er et stoff som avspalter  $\text{OH}^-$  fra vann:



- Lewis syre: *Elektron-par-akseptor*                      Lewis base: *Elektron-par-donor*

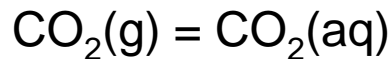
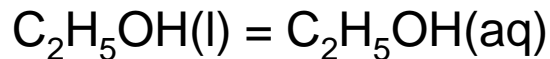
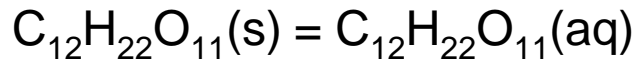
Generell Lewis type reaksjon:  $\text{A} + \text{:B} = \text{A:B}$



- Lewis-syre-base-begrepet dekker alle andre begrep, mens det omvendte ikke nødvendigvis er sant.

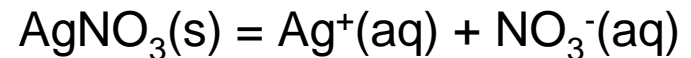
# Løselighet

Løsning til nøytrale molekyler:

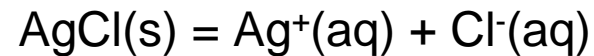


Løsning til ioner:

Lett løselig:



Tungt løselig:



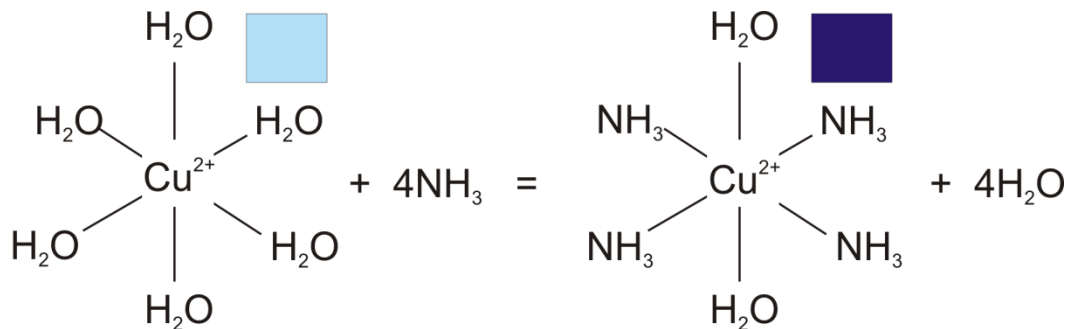
$$K = \frac{[Ag^+(aq)][Cl^-(aq)]}{a_{AgCl(s)}}$$

$$K_{sp} = [Ag^+(aq)][Cl^-(aq)] = 1,8 * 10^{-10} M^2$$

$K_{sp}$ : løselighetsprodukt

# Kompleksering

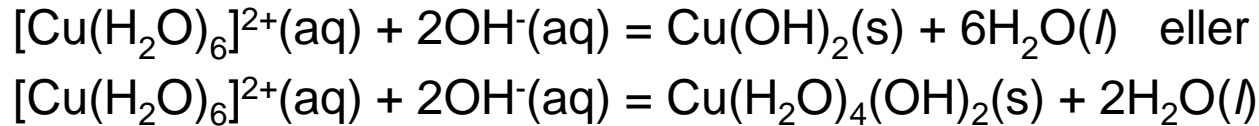
- Løste species, særlig små og ladde, har en tendens til å binde til seg ligander;
  - vanmolekyler (dipol/Lewis base). Hvor mange, kan være basert på skjønn.
  - andre løste species.
- Ligandene koordineres normalt i symmetriske strukturer
  - oktaedrisk (6 ligander)
  - tetraedrisk (4 ligander)
  - plankvadratisk (4 ligander)
- Eksempel:
  - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  heksaakvakopper(II)kation (lysblått)
  - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  eller  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  tetraaminkopper(II)kation (intenst mørkblått)



- Amin-liganden bindes sterkest, slik at denne likevekten er drevet langt til høyre.

# Kompleksering; Cu-komplekser, forts.

- Utfelling av kopperhydroksid:

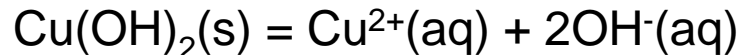


- Løsning av kopperhydroksid:



$$K = \frac{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]^2}{a_{\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})}} \quad K_{sp} = [[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]^2 = 1 \cdot 10^{-19} \text{M}^3$$

- Forenklet (vanlig) beskrivelse av løsning av kopperhydroksid:



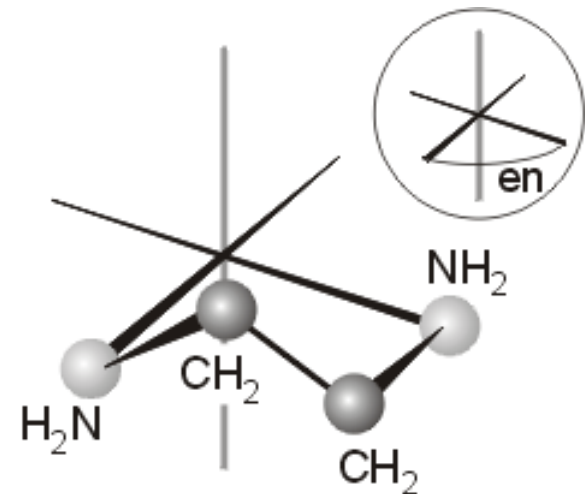
$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]^2}{a_{\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})}} \quad K_{sp} = [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]^2 = 1 \cdot 10^{-19} \text{M}^3$$

- Løsning av kopperhydroksid i overskudd av ammoniakk:



# En- og flertannete ligander (Mono- og polydentate)

- $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{NH}_3$  er eksempler på éntannete (monodentate) ligander
- Etylendiamin ("en") er eksempel på en totannet (bidentat) ligand.
- Polydentate ligander som kan binde seg til mer enn ett kation kan virke som nettverksdannere
  - Benyttes under syntese av materialer med flere kationer; holder kationene homogent fordelt under prosesseringen
  - Eksempel: Sitronsyre  $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  og citrat-anionet  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$  er tridentat og egnet til å lage for eksempel superlederen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  («YBCO»).



Ethylenediamine ligand (en)



# Reduksjon og oksidasjon (red-oks)

Reduksjon:



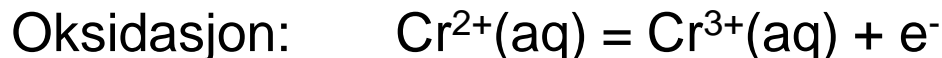
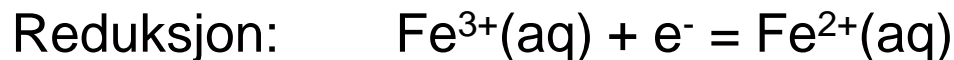
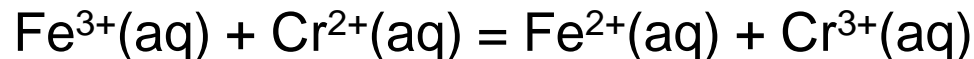
Ladningen på A blir mer negativ; oksidasjonstallet reduseres med z

Oksidasjon:



Ladningen på A blir mer positiv; oksidasjonstallet økes med z

Eksempel på red-oks-reaksjon:



# Oksidasjonstall

- I kjemiske *forbindelser* er det som regel *ikke* slik at elektronene er heltallig fordelt og grunnstoffene har derfor *ikke* heltallige oksidasjonstilstander.
- Det er derfor i prinsippet ikke opplagt hvilke red-oks-prosesser vi egentlig har, for eksempel i reaksjoner som



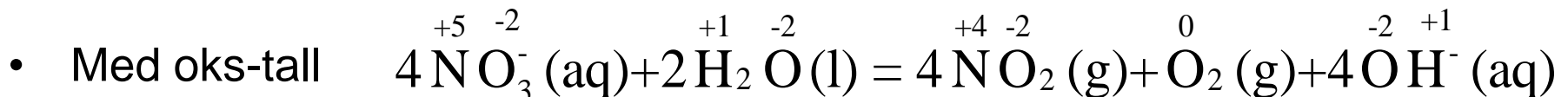
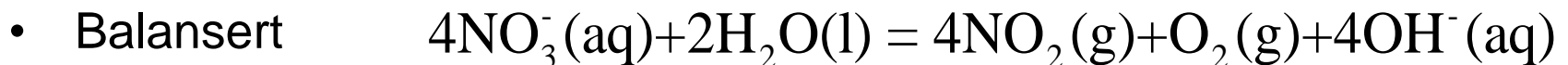
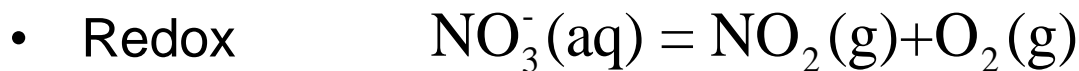
- For å få oversikt over kjemien er det imidlertid nyttig å tillegge grunnstoffene *formelle oksidasjonstall* i kjemiske forbindelser,
  - som om elektronene var heltallig fordelt
  - i det vi kaller en rent ionisk modell





# Formelle oksidasjonstall (repetisjon)

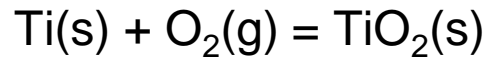
- Tillegges grunnstoffene i et sett regler for forbindelser mellom ulike grunnstoffer. Tar hensyn til elektronegativitet og antall valenselektroner:
  - Fluor har alltid formelt oksidasjonstall -1
  - Oksygen har oksidasjonstall -2, -1 eller  $-\frac{1}{2}$ , unntatt i forbindelse med fluor.
  - Hydrogen har oksidasjonstall +1 eller -1.
  - Andre grunnstoffer har oksidasjonstall som gis av antall valenselektroner og ønsket om å oppnå full oktett i ytre skall, samt av forskjell i elektronegativitet.
  - Summen av oksidasjonstall skal være lik netto ladning for molekylet/ionet.
- Eksempel, spalting av nitrater, med litt trening i balansering:



# Oksidasjon av metaller – reduksjon av oksider

## Ellingham-diagram

- Vi bruker som eksempel:

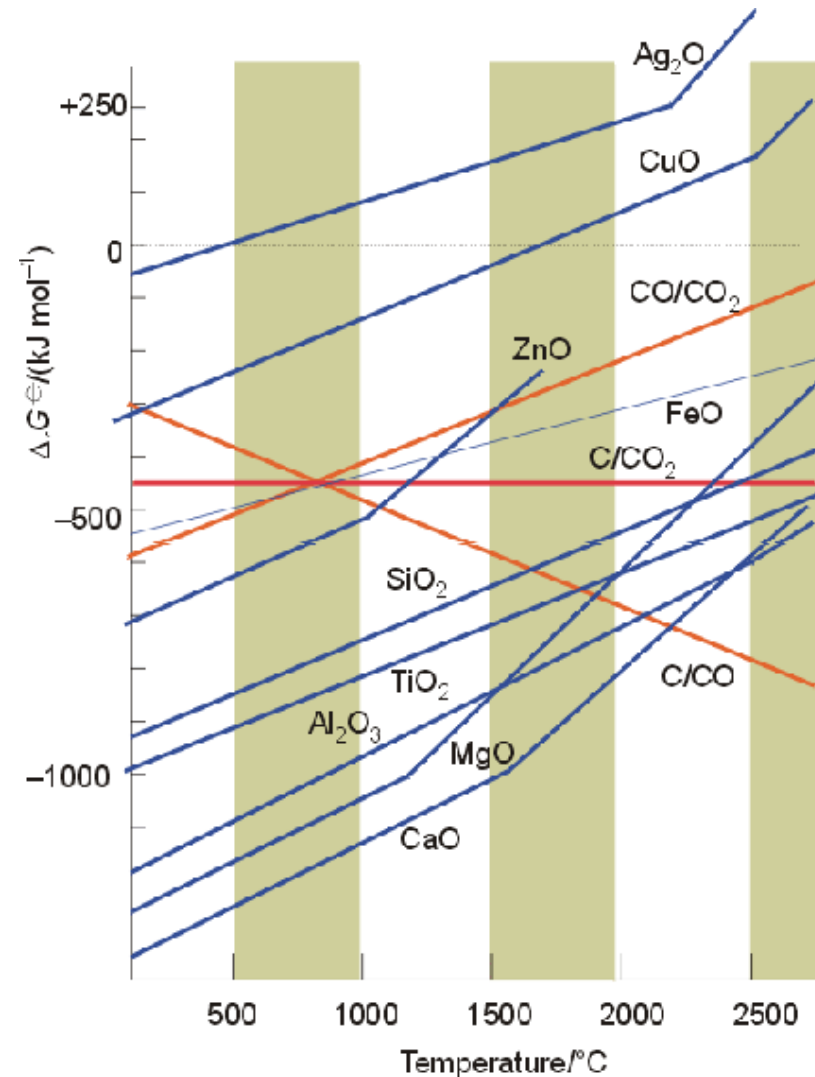


- $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$
- Reaksjonen skjer (går til høyre) ved standardbetingelser (1 atm O<sub>2</sub>) hvis:

$$K > 1$$

$$\Delta_r G^0 < 0$$

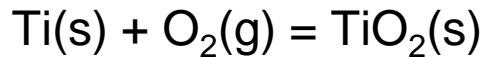
- Ellingham-diagram:  $\Delta_r G^0$  vs temperatur



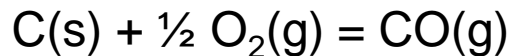
Figur: Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

## Ellingham-diagram; temperatur-avhengighet

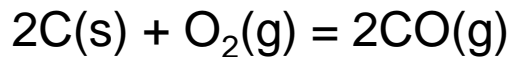
- $G = H - TS$
- $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$
- Gasser har stor entropi,  $S$ , i forhold til kondenserte faser:



- Entropien avtar,  $\Delta_r S^0$  negativ,  $-T\Delta_r S^0$  positiv:
- $\Delta_r G^0$  øker med  $T$

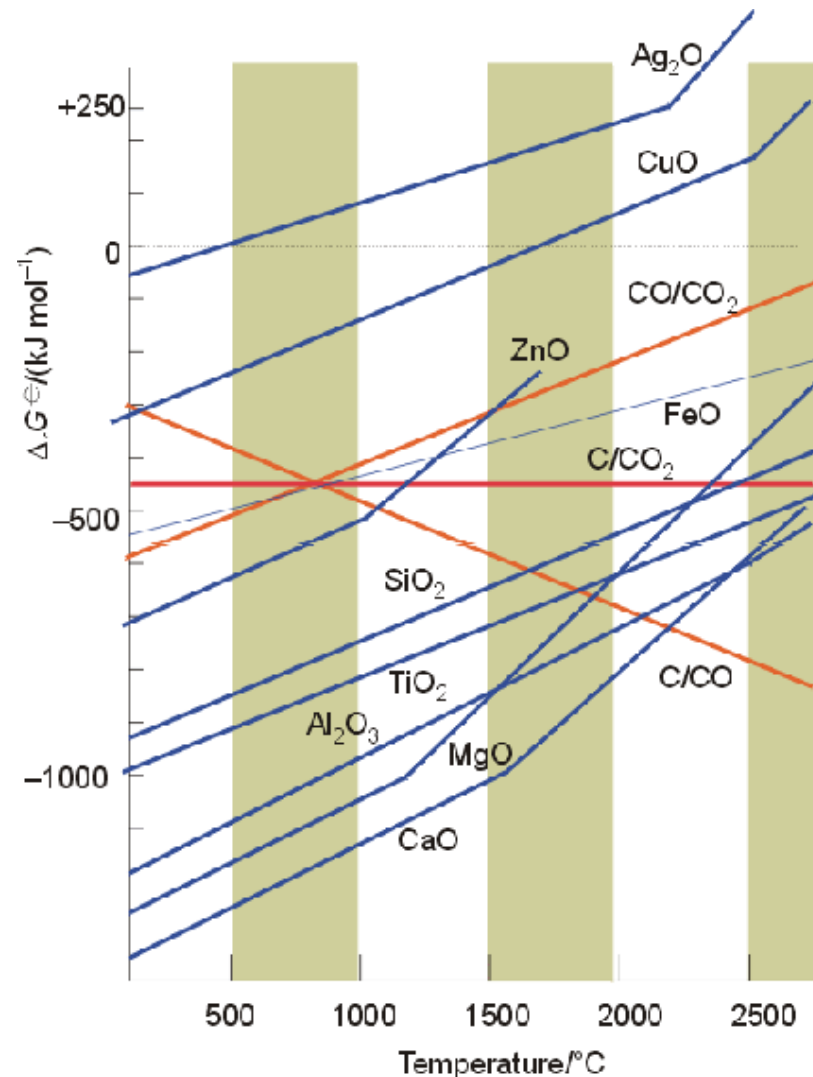
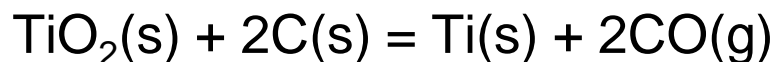


eller



- Entropien øker,  $\Delta_r S^0$  positiv,  $-T\Delta_r S^0$  negativ:
- $\Delta_r G^0$  avtar med  $T$

- Totalreaksjon:



Figur: Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

# Eksempler på industriell fremstilling av grunnstoffer (metaller)



- Fe (totalreaksjon, se fig.):  

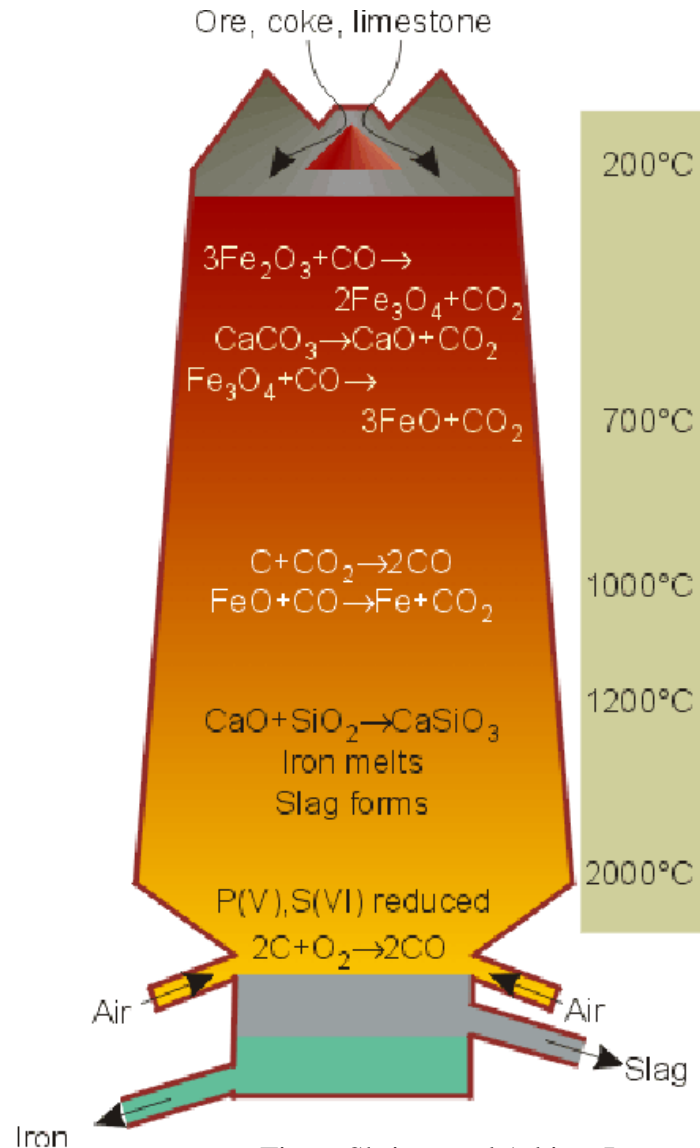
$$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$$
 Karbotermisk reduksjon
- Cu, Ni: Røsting av sulfider:  

$$\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$$

$$\text{NiS}_2 + 5/2 \text{O}_2 = \text{NiO} + 2\text{SO}_2$$
 med påfølgende reduksjon av oksid, f.eks. karbotermisk eller elektrolytisk
- Si: Karbotermisk  

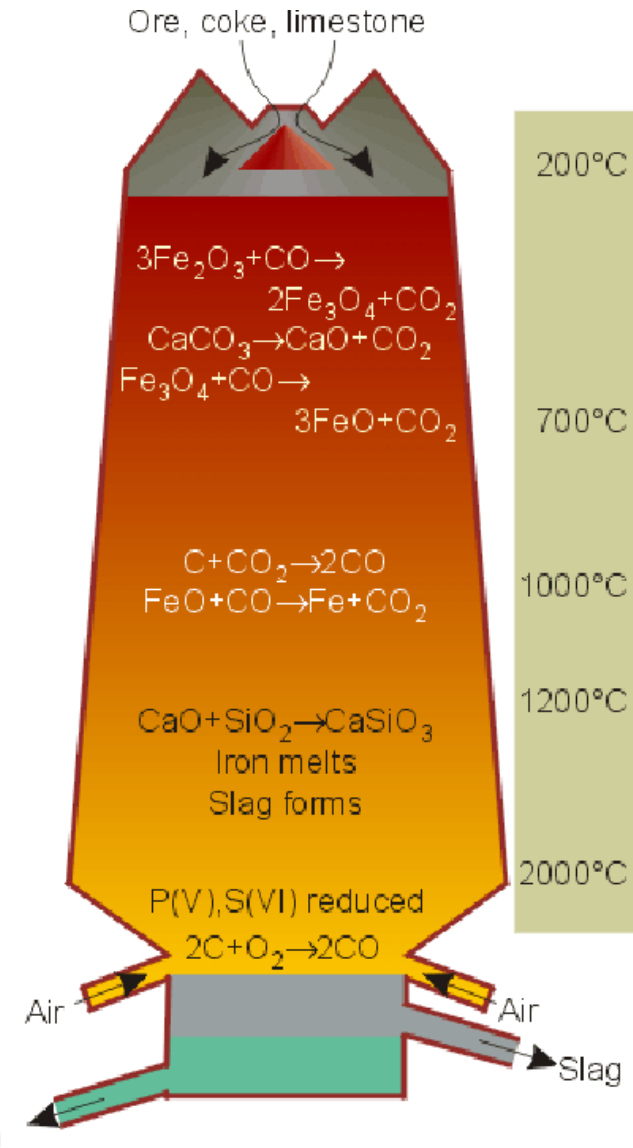
$$\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$$
 Hvordan renses Si? Hva brukes det til?
- Al: Karbotermisk (>2000°C) eller elektrolytisk:  

$$nFE^0 = -\Delta_r G^0$$
 Hall-Herault: C-elektroder



Figur: Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

# Næs Jernverk



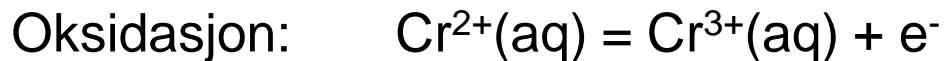
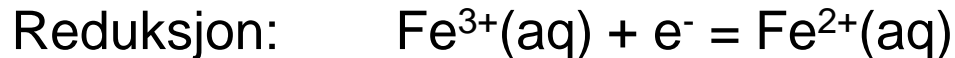
# Elektrokjemi

(Samme eksempel som vi startet med:)

Reduksjon:

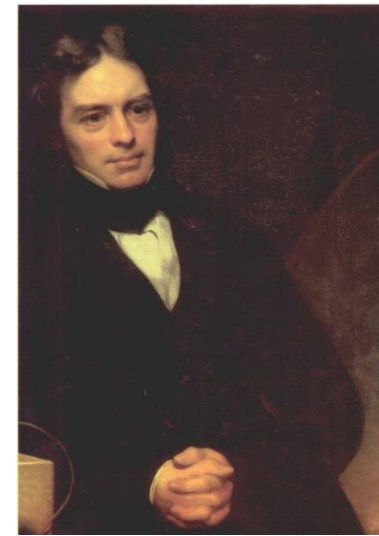


Oksidasjon:



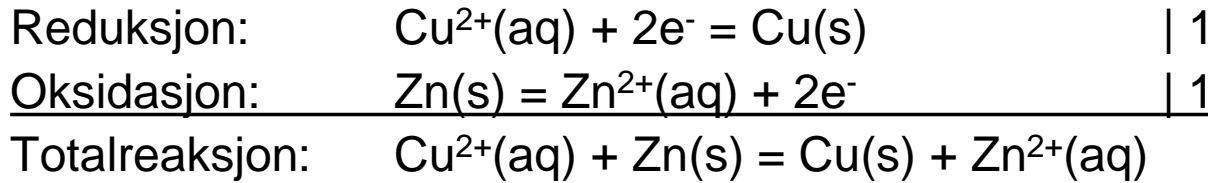
- Elektrokjemi omhandler reduksjons- og oksidasjonsprosesser (red-oks) der reduksjon og oksidasjon skjer på *forskjellig sted*.

# Elektrokjemiske celler



Michael Faraday

Eksempel; Daniell-cellen



Tekst-fremstilling av cellen:



Komma skiller stoffer i samme fase

Enkle linjer ( | ) angir fasegrenser

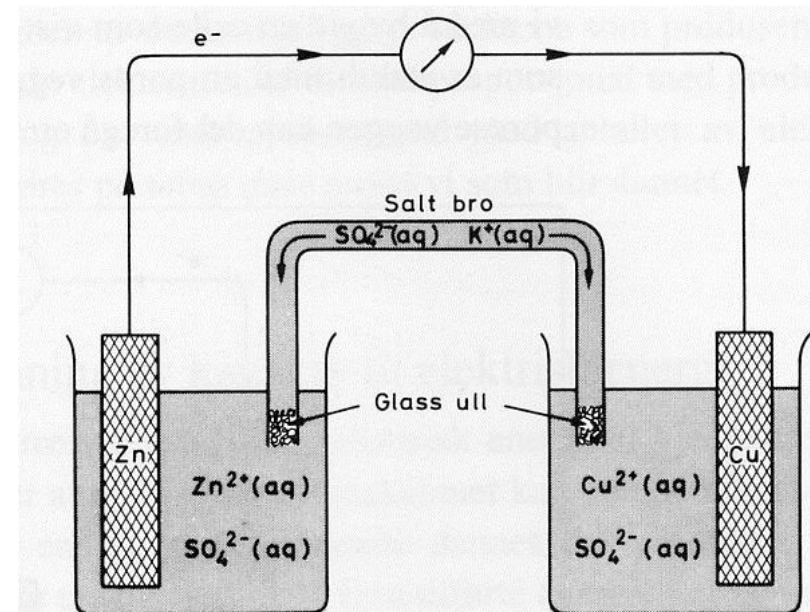
Dobbel linje ( || ) skiller halvcellene

Hvis vi trekker strøm fra cellen får vi

$$F = 96485 \text{ C/mol elektroner}$$

$$2F \text{ C/mol Zn}$$

$$\text{C (coulomb)} = \text{A s}$$





# Arbeid, Gibbs energiforandring og potensialforskjell (spenning) i en elektrokjemisk celle

- I en elektrokjemisk celle kan vi gjøre elektrisk arbeid  $w_{el}$  i tillegg til volumarbeidet  $w_{PV}$ .

$$W = W_{el} + W_{PV}$$

- Elektrisk arbeid utført reversibelt på cellen tilsvarer økningen i cellens Gibbs energi;

$$\Delta G = w_{el}$$

- Det elektriske arbeidet vi gjør (tilfører) er gitt ved antallet elektroner multiplisert med ladningen ( $-ne$ , eller  $-nF$  for et mol reaksjoner) og med potensialforskjellen  $E$  fra startpunktet til sluttunktet:

$$\Delta G = w_{el} = -neE \text{ (per reaksjonsenhet)}$$

$$\Delta G = w_{el} = -nFE \text{ (per mol reaksjonsenheter)}$$

- Dette uttrykker balansen i elektrokjemisk celle ved likevekt (null strøm). Potensialforskjellen for elektroner oppveier forskjellen i Gibbs energi for reaksjonen.
- Hvis elektronene **vil** gå fra negativ til positiv elektrode, blir  $E$  positiv;  $w_{el}$  og  $\Delta G$  blir da negative; cellen gjør arbeid; Galvanisk celle (batteri, brenselcelle).
- Hvis elektronene **må** gå fra positiv til negativ elektrode, blir  $E$  negativ;  $w_{el}$  og  $\Delta G$  blir da positive; vi gjør arbeid på cellen; Elektrolytisk celle (elektrolyse, ladning av akkumulator).



# Cellespenning; Nernst-ligningen

- Gibbs energiforandring og cellespenning:

$$\Delta G = -nFE$$

- Standard Gibbs energiforandring og standard cellespenning

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

- Sammenhengen mellom de to,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

- Gir **Nernst-likningen** (for hele celler og for katoder):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Viktig!



## Ved 298 K

- Vi liker å bruke log i stedet for ln:

$$\log x = 0,434 \ln x$$

- Ved 298 K:

$$\frac{RT_{298K}}{nF} \ln Q = \frac{0,059}{n} \log Q$$

slik at vi ofte ser for eksempel Nernst-ligningen skrevet:

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

- Husk at dette da gjelder bare ved bruk av **log** og ved 298 K.

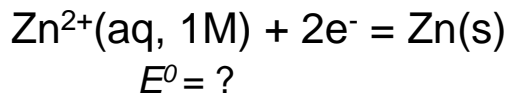
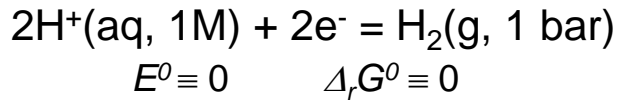
- Tre måter å angi standard-data for en elektrokjemisk reaksjon:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE^0$$

- Legg merke til at energiendringer  $\Delta G$  og  $\Delta G^0$  er proporsjonale med antall mol elektroner i reaksjonen (ekstensiv egenskap), mens  $E$  og  $E^0$  er uavhengige av antall mol (intensiv egenskap).

# Reduksjonspotensialer; referanseelektrode

- Sann verdi av  $E^0$  for én halvcelle kan ikke måles. Vi må ha en motelektrode – en referanseelektrode.
- Vi definerer derfor en standard referanse-halfcelle; Standard hydrogen-elektrode (SHE):



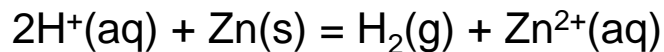
Vi måler:  $E(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) - E(\text{H}^+, \text{H}_2) = -0.76\text{ V}$

Zink-elektroden har negativ spenning, Pt-elektroden positiv.

Dette betyr at

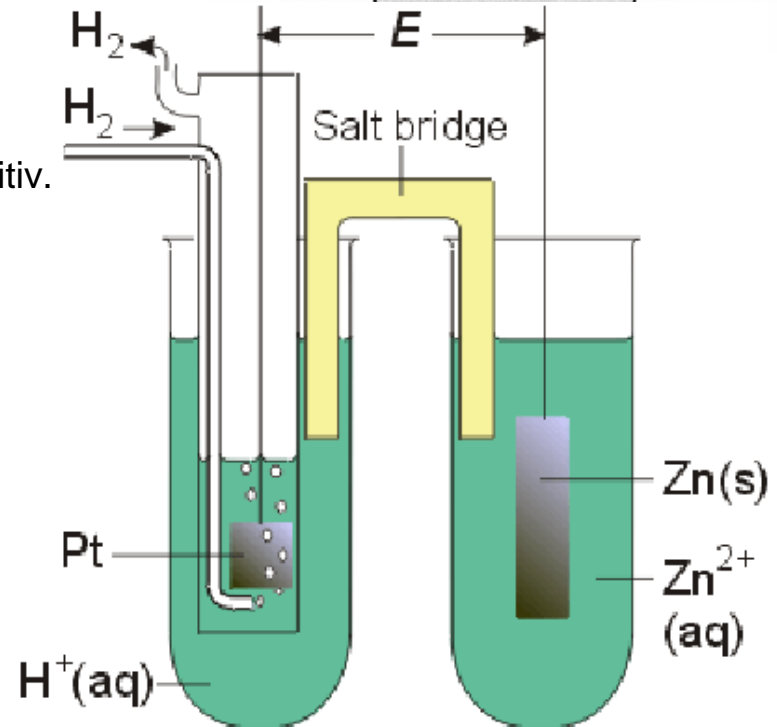
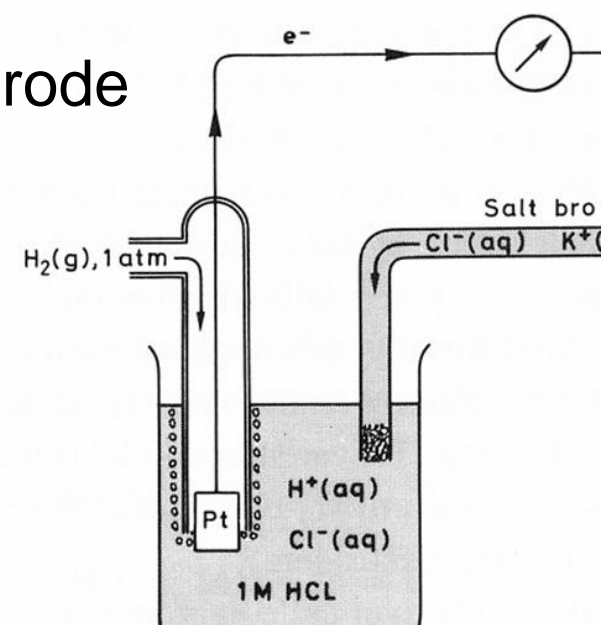
$$E(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn})_{\text{SHE}} = -0.76\text{ V}$$

Spontan cellereaksjon;



$$E_{\text{celle}} = 0\text{ V} - (-0.76\text{ V}) = +0.76\text{ V}$$

$$\Delta_r G^0 = -147\text{ kJ/mol}$$



Figur: Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

# Elektrokjemisk serie (spenningsrekken)

- Øverst: Stor positiv  $E(\text{Oks,Red})$ 
  - Oksidert form er et sterkt oksidasjonsmiddel
  - Eks.:  $\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-(\text{aq})$   $E = +3.05 \text{ V}$
  - Halogener, edelmetallioner, høye oksidasjonstrinn
- Nederst: Stor negativ  $E(\text{Oks,Red})$ 
  - Redusert form er et sterkt reduksjonsmiddel
  - Eks.:  $\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Li}(\text{s})$   $E = -3.04 \text{ V}$
  - Uedle metaller

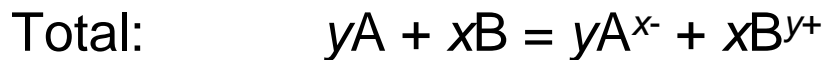
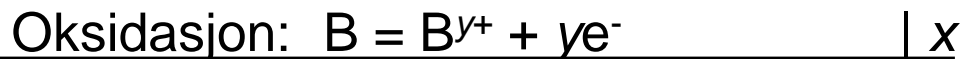
Tabell: Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+3.05
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.76
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	+1.23
$[\text{IrCl}_6]^{2-}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{3-}(\text{aq})$	+0.87
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$[\text{PtCl}_4]^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.76
$\text{I}_3^-(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-(\text{aq})$	+0.54
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$	+0.36
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq})$	-0.15
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.68
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04

• Hvis to halvreaksjoner kombineres vil den som står øverst i spenningsrekken gå til høyre, mens den som står nederst vil gå til venstre (under standardbetingelser).

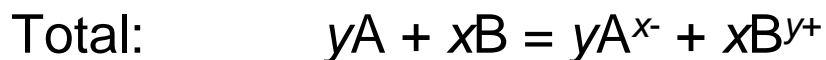
# Halvceller

- En elektrokjemisk reaksjon eller celle omfatter to halvreaksjoner eller halvceller. Vi kan velge å kombinere dem på to måter:



$$\Delta G_{total} = y\Delta G_{red} + x\Delta G_{oks}$$

$$E = E_{red} + E_{oks}$$



$$\Delta G_{total} = y\Delta G_{red1} - x\Delta G_{red2}$$

$$E = E_{red1} - E_{red2}$$

# Øvelser



Eks. 6-1. Hva blir standardpotensialet for cellen  $\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+}||\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+}/\text{C(s)}$ ? (I den nomenklaturen betyr / fasegrense og || halvcellegrense – dvs. elektrolytt. Vi antar at grafittelektroden (C(s) er inert.)

Løsning: Fra tabellen over:  $E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}} = +0,77 - (-0,76) = +1,53 \text{ V}$ .

Øv. 6-1. Hva blir standardpotensialet for en litium-oksygen-celle ved bruk av en sur elektrolytt ( $\text{H}^+$ -leder)? Cellen kan for eksempel beskrives  $\text{Li(s)}/\text{Li}^+||\text{H}^+/\text{O}_2(\text{g})/\text{C(s)}$ . Bruk data fra tabellen.

Eks. 6-2. Halvcellen  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn(s)}$  har standard reduksjonspotensial  $E^0 = -0,76 \text{ V}$  ved  $25^\circ\text{C}$ . Hva er likevektskonstanten  $K$ ? Hva blir halvcellepotesialet dersom  $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] = 0,01 \text{ M}$ ?

Løsning: Fra (165) har vi  $K = e^{\frac{E^0 \cdot nF}{RT}}$ , eller fra (166) at  $K = 10^{\frac{E^0 \cdot n}{0,059 \text{ V}}}$ . Med  $n = 2$  får vi  $K = 2 \cdot 10^{-26}$ . Fra Nernst-ligningen (164)) har vi  $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^0 - (0,059 \text{ V}/n) \log Q = -0,76 - (0,059 \text{ V}/2) \log(1/0,01) = -0,76 - (0,059/2) \log(100) = -0,82 \text{ V}$ .

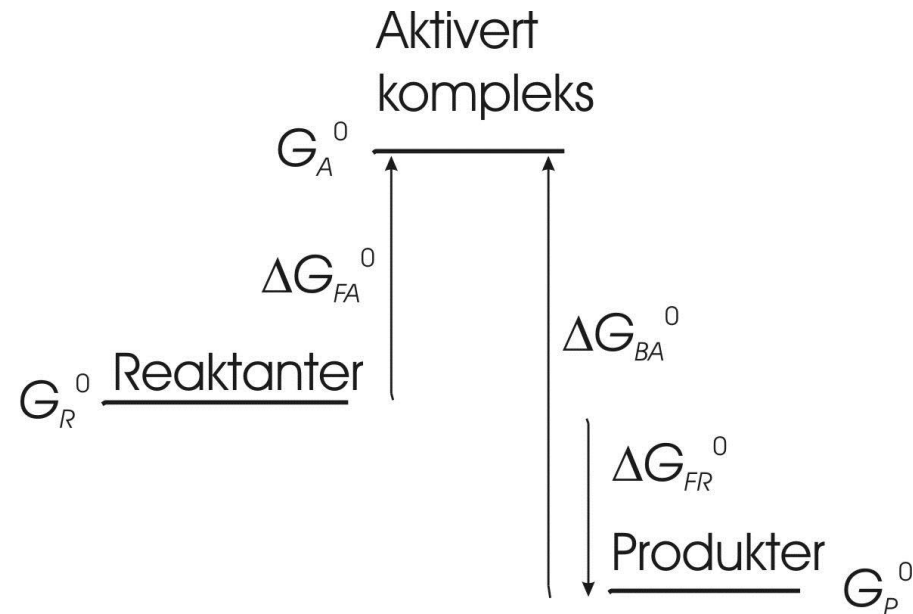
Øv. 6-2. Halvcellen  $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$  har standard reduksjonspotensial  $+1,23 \text{ V}$ . Hva blir  $K$ ? Hva blir halvcellepotesialet dersom  $p\text{O}_2 = 0,21 \text{ atm}$ , som i luft?

Hva blir halvcellepotesialet hvis elektrolytten er basisk ( $\text{pH}=14$ ) og bruker luft?

Cellen i Øv. 6-1 – med alkalisk elektrolytt og luft kan være et typisk luft-batteri, som kombinerer batterianode med luftkatode. Hva blir cellespenningen?

# Kinetikk og overpotensialer

- Reaksjoner krever aktivering;  
aktiveringsenergi
- Kan uttrykkes som  
aktiveringspotensial;  
overpotensial  
 $E_{op} = -\Delta G_{akt}/nF$

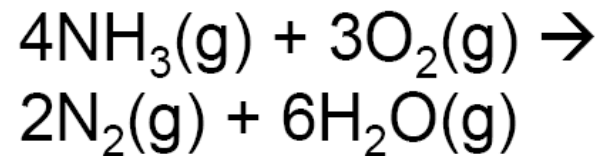
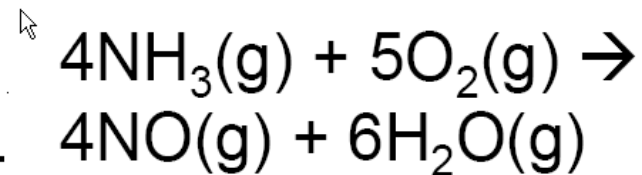
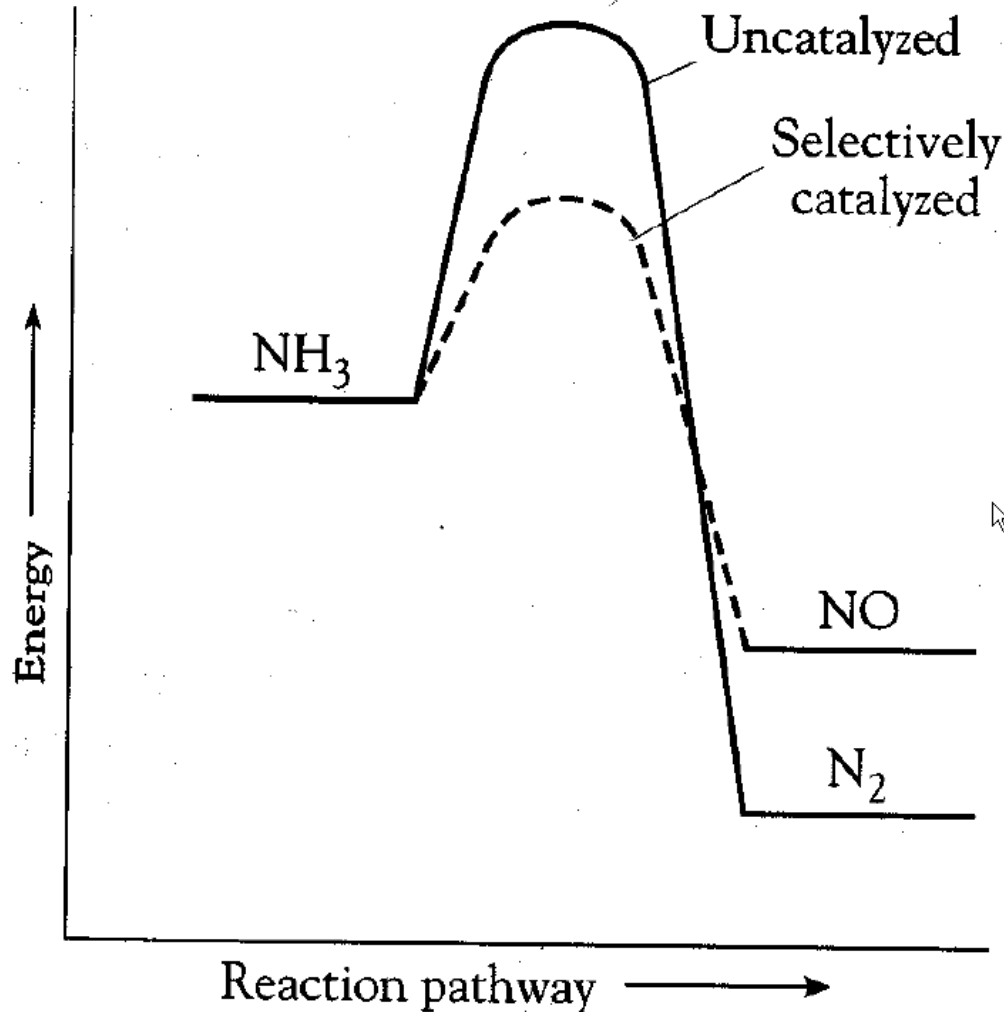


- Reduksjon og oksidasjon av vann  
har ofte rundt 0,6 V i samlet  
overpotensial



# Termodynamikk, kinetikk, katalyse

Eksempel: Oksidasjon av ammoniakk





# Oppsummering Kapittel 6

- Et mål med kapittelet har vært å gjøre seg kjent med
  - Viktige typer kjemiske reaksjoner og likevekter (syre-base, oppløsning-utfelling, kompleksing, red-oks, elektrokjemi)
  - Beregninger av konsentrasjoner i kjemiske likevektssystemer
  - Måter å fremstille data for likevekter på
- Konsentrasjoner i kjemiske likevekter kan beregnes ved å kombinere
  - Likevektskonstant(er)
  - Massebalanse(r)
  - Elektronøytralitet
- Alternativ (tradisjonell) metodikk i beregninger av bl.a. syre-base-likevekter:
  - Finn relevant reaksjonsligning
  - Blanding – fortynning
  - Reaksjon (sterke syrer eller baser reagerer fullstendig)
  - ”Fininnstilling” av likevekt

# Oppsummering, Kap. 6, forts.

Mange praktiske verktøy for likevektsdata:

Generelt:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE^0$$

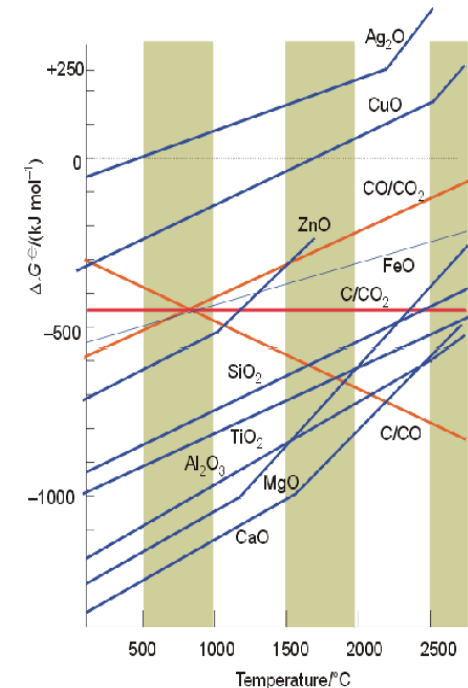
Spesielt for red-oks-kjemi:

- Ellingham-diagram

$\Delta G^0$  vs  $T$  for oksidasjoner

- Spenningsrekken

$E^0$  for reduksjon



$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+3.05
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.76
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1.51
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(aq)$	+1.23
$[IrCl_6]^{2-}(aq) + e^- \rightarrow [IrCl_6]^{3-}(aq)$	+0.87
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$[PtCl_4]^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow Pt(s) + 4Cl^-(aq)$	+0.76
$I_3^-(aq) + 2e^- \rightarrow 3I^-(aq)$	+0.54
$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$	+0.36
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0
$AgI(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + I^-(aq)$	-0.15
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.44
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1.68
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-2.87
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.04