

Kapittel 11: Elektrokjemi

- Galvaniske celler
- Standard reduksjonspotensialer
- Cellepotensial, elektrisk arbeid og fri energi
- Cellepotensial vs konsentrasjon
- Batterier
- Korrosjon
- Elektrolyse
- Elektrolyseprosesser



Hva er elektrokjemi?

- Definert som:
”Studie av vekselvirkningen mellom kjemisk og elektrisk energi”
- Elektrokjemiske reaksjoner muliggjør konvertering av kjemisk energi til elektrisk energi (eller motsatt)
- Overføring av elektroner
- Redoks-reaksjoner
- Viktig i feks batterier, elektrolyseprosesser, korrosjon...

Elektrokjemiske celler

- Zn-stav i en Cu-løsning: Hva skjer?

- Oppløsning av Zn:

$$\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$$

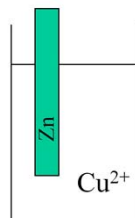
- Utfelling av Cu:

$$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu (s)}$$

- Totalrx:

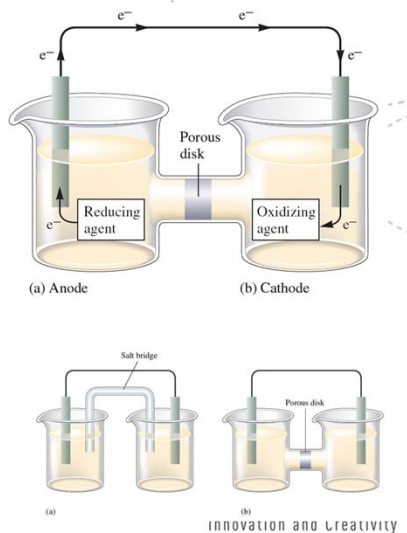
$$\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu (s)}$$

- Hva skjer om en Cu-stav settes i en Zn-løsning?



11.1 Galvaniske celler

- Celle hvor en spontan reaksjon benyttes til å overføre kjemisk energi til elektrisk energi
- To kammer adskilt med en porøs disk eller en saltbro
- Sluttet strømkrets
- Potensialet som måles mellom elektrodene: Cellepotensialet eller elektromotorisk spenning (emf)



11.2 Standard reduksjonspotensial

- Totalreaksjonen kan deles i to halvreaksjoner
- Hver av disse har sitt potensiale/spenning og summen gir cellespenninga
- Kan ikke måles direkte
- Standard hydrogenelektrode:
Standardtilstand; $P(H_2) = 1 \text{ atm}$, $c = 1 \text{ M}$
- Def: $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ (ved de gitte betingelsene)
 $\varepsilon_{H^+ \rightarrow H_2}^o = 0$
- De andre halvcellereaksjonene er relativt til denne
NB: Reduksjonspotensialer!

TABLE II.1

Standard Reduction Potentials at 25°C (298 K) for Many Common Half-reactions

Half-reaction	E° (V)	Half-reaction	E° (V)
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.40
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	1.99	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	1.82	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0.27
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.78	$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	0.22
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	1.70	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	0.20
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	1.69	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0.16
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.68	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow IO_3^- + H_2O$	1.60	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0.036
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.13
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1.50	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.14
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	1.46	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.23
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0.35
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.40
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.23	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.21	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0.50
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.20	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.73
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.09	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + H_2O$	1.00	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.83
$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$	0.99	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.18
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	0.96	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$	0.954	$H_2 + 2e^- \rightarrow 2H^-$	-2.23
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	0.91	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.37
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.80	$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$	-2.37
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	0.80	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.77	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.76
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.68	$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2.90
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	0.56	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.92
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0.54	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0.52		

ivity

Cellepotensial

- Den halvreaksjon med lavest potensial må reverseres (en reduksjon og en oksidasjon)
- Begge på reduksjonsform:

$$\varepsilon_{\text{celle}}^{\circ} = \varepsilon^{\circ}(\text{katode}) - \varepsilon^{\circ}(\text{anode})$$

- Egentlig: Potensialene summeres når de skrives som reduksjon og oksidasjon
- Snus en reaksjon? Fortegnet endres
- Verdien uavhengig av # e⁻
- Galvanisk celle når $\varepsilon_{\text{celle}}^{\circ} > 0$

11.3 Cellepotensial, elektrisk arbeid og fri energi

- Sammenheng mellom elektrokjemi og termodynamikk

$$emf = \text{elektrisk potensial (V)} = \frac{\text{arbeid (J)}}{\text{ladning (C)}}$$

$$\varepsilon = \frac{-w}{q}$$

hvor w = arbeid utført av systemet, q = ladning

$$-w = q\varepsilon$$

- I en reell spontan prosess: Noe energi tapes (varme, friksjon)

$$\Rightarrow w_{\max} = -q\varepsilon_{\max}$$

- Ladning av 1 mol e^- : 96485 Coulomb pr mol $e^- \Rightarrow q = nF$

- Maksimalt arbeid (reversibelt) = Gibbs fri energi

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

$$\Delta G = -q\varepsilon_{\max}$$

$$\Delta G = -nF\varepsilon_{\max}$$

- Standard betingelser:

$$\Delta G^o = -nF\varepsilon_{\max}^o$$

- Ved likevekt: $\Delta G = 0$, $\varepsilon = 0$
 \Rightarrow ingen strøm

11.4 Cellepotensial vs konsentrasjon

- Gitt rx: $a A + b B \rightarrow c C + d D$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(Q) \quad \text{hvor } Q \text{ er reaksjonsbrøken}$$

$$\Delta G^\circ = -nF\varepsilon^\circ \quad \text{og} \quad \Delta G = -nF\varepsilon$$

$$\Rightarrow \boxed{\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(Q)} \quad \text{Nernst ligning}$$

- Ved 25°C:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{0.0591}{n} \log(Q)$$

- En galvanisk celle vil spontant utlades inntil den når likevekt

- Når er en celle i likevekt?

$$\varepsilon = 0, \Delta G = 0$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K = -nF\varepsilon^o$$

$$\ln K = \frac{nF}{RT} \varepsilon^o$$

$$\log K = \frac{n\varepsilon^o}{0.0591} \quad \text{ved } 25^{\circ}\text{C}$$

- Ingen kjemisk energi kan nå konverteres til elektrisk energi

Ioneselektive elektroder

- Glasselektrode som endrer potensial avhengig av konsentrasjonen av ioner i løsningen den dyppes i
- Referanseelektrode
- Måler spenningsforskjellen mellom referanseløsning og løsningen den dyppes i

TABLE II.2

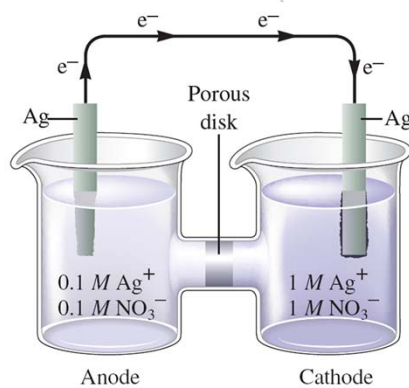
Some Ions Whose Concentrations Can Be Detected by Ion-Selective Electrodes

Cations	Anions
H^+	Br^-
Cd^{2+}	Cl^-
Ca^{2+}	CN^-
Cu^{2+}	F^-
K^+	NO_3^-
Ag^+	S^{2-}
Na^+	



Konsentrasjonsceller

- Halvreaksjoner:
I: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$
II: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$
- Hva er celledspenningen?
- Hva er totalreaksjonen?

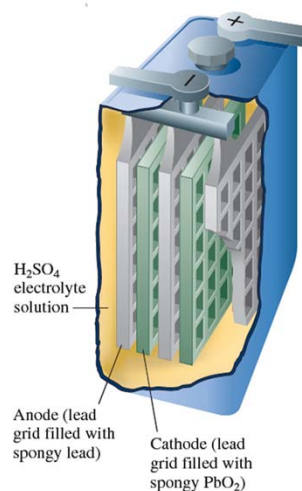


11.5 Batterier

- Gruppe av galvaniske celler forbundet i serie
- Omgjør kjemisk energi til elektrisk energi

Blybatteri

- Anode:
 $\text{Pb} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
- Katode:
 $\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- Elektrolytt: Svovelsyreløsning
- Elektroder: Pb og PbO_2/Pb
- -28°C til $+30^\circ\text{C}$
- ca 2 V
- Vanligvis: 6 celler kobles i serie \Rightarrow 12 V



Batteri uten væskeelektrolytt

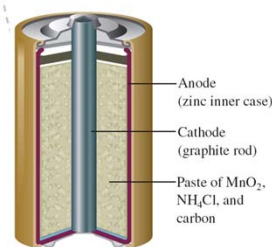
- Anode av Zn:

$$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$$
- Katode av grafitt med MnO_2 og NH_4Cl :

$$\text{NH}_4^+ + 2\text{MnO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- $\varepsilon = \sim 1.5\text{ V}$
- Alkali: NH_4Cl er byttet ut med KOH eller NaOH

$$\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$$

$$2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$$
- Varer lenger enn syrebaserte pga Zn-anoden korroderer mindre i basiske omgivelser



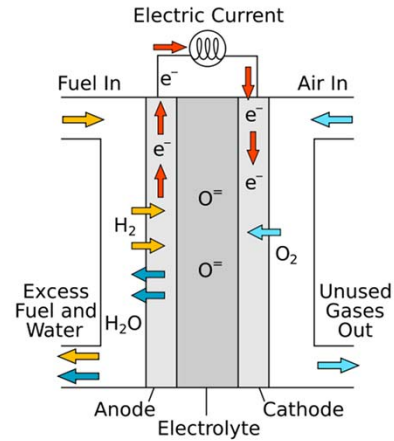
Brenselceller

<http://www.fctec.com/flash/files/howWorks.html>

- Galvanisk celle hvor reaktantene er kontinuerlig tilført
- PEM, SOFC, DMFC, MCFC, AFC, ...

SOFC:

- Elektrolytt:
 - oksid, f.eks. YSZ, SrCeO_3 , BaZrO_3 , (LaNbO_4)
 - O^{2-} (eller protoner) ledes, ikke e^-
- Anode:
 - reduserende atmosfære
 - vanligste: porøs cermet av keramisk materiale og metallisk Ni
 - Rx: $2\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$
- Katode:
 - oksiderende atmosfære
 - materiale: $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ (porøs)
 - Rx: $\text{O}_2 + 4e^- \longrightarrow 2\text{O}^{2-}$
- Totalreaksjon: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



NTNU
Innovation and Creativity

www.ntnu.no

TMT4110 Kjemi

PEMFC – Polymer electrolyte membrane eller Proton exchange membrane fuel cell

DMFC - Direkte metanol brenselcelle

MCFC - Flytende karbonat brenselcelle (Molten carbonate fuel cell)

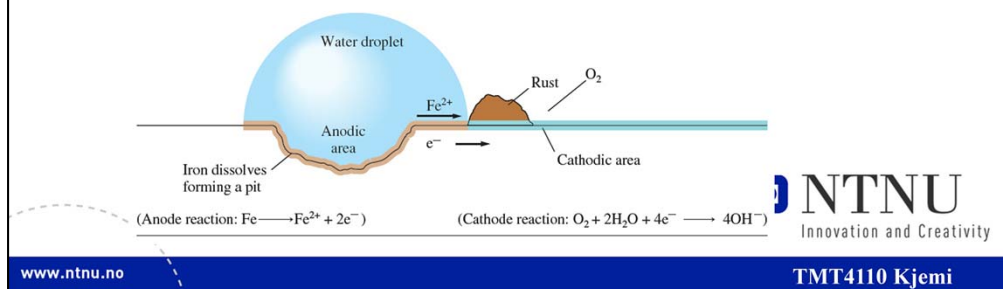
PAFC - Fosforsyrebrenselcelle (Phosphoric acid fuel cell)

AFC - Alkalisk brenselcelle

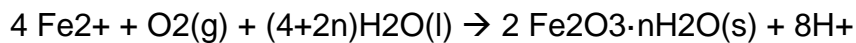
SOFC - Fast oksid brenselcelle (Solid oxide fuel cell)

11.6 Korrosjon

- Oksidasjon av metaller ("tilbake til naturlig tilstand"), evt sulfidisering
- De fleste metallene oksiderer lett
 - unntak: Au, Ag, Pt, Cu (edelmetaller)
- Kinetikk viktig, ikke så mye termodynamikk
- Korrosjon av Fe en av de viktigste prosessene



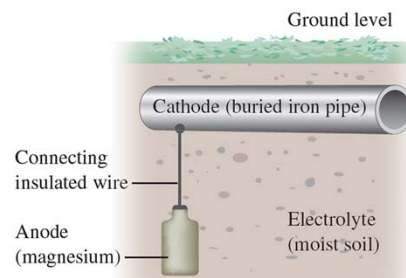
rust = $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ med n varierende



=> Fe^{2+} vandrer fra anode-området til katode-området hvor det reagerer med O_2 .

Korrosjonsbeskyttelse

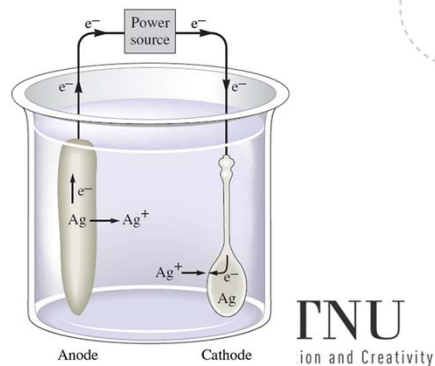
- Passiverende oksidlag, feks Al_2O_3 på Al-metall
=> hindrer videre korrosjon
- Overflatebelegging for å hindre oksidasjon (Cr på stål)
- Legeringer
- Galvanisering:
 - Belegge feks Fe med Zn
 - Oksidasjon vil løse Zn i stedet for Fe
- Katodisk beskyttelse (offer-anoder)



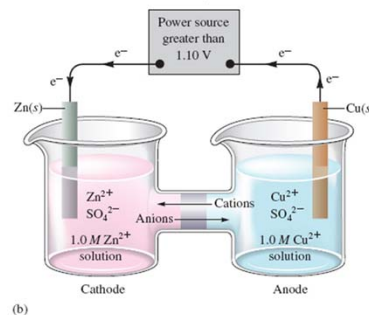
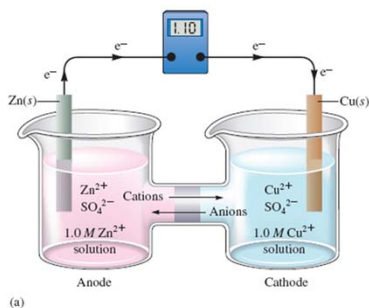
11.7 Elektrolyse

- Galvanisk celle produserer strøm ut fra en spontan reaksjon
- Elektrolyse: Bruker elektrisk energi til å få en reaksjon til å gå!
 => Tvinger kjemiske reaksjoner til å gå i motsatt retning av spontan rx
 => $\varepsilon^0 < 0$

- Praktisk nytte:
 - Lade batterier
 - Produsere metaller
 - Belegge med et metallbelegg
 - Skille ut metaller fra en blanding av flere ioner



Elektrolysecelle vs galvanisk celle



- Trenger en spenning større enn celledspenningen for den galvaniske cella
- Strøm og tid viktige parametre

Elektrolyse av vann

- Trenger en god elektrolytt (tilsats av salt)
- Anode:

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$
- Katode:

$$4H_2O + 4e^- \longrightarrow 2H_2 + 4OH^-$$
- Totalrx:

$$6H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2 + 4OH^- + 4H^+$$

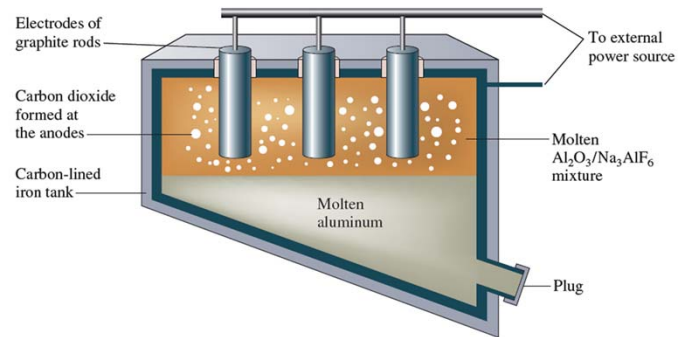
$$2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$$
- $\varepsilon^0 = -2.06 \text{ V}$



U
Innovation and Creativity

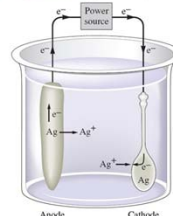
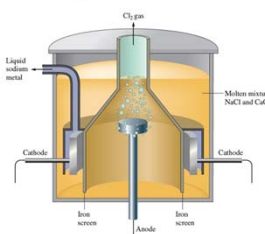
11.8 Kommersielle elektrolyseprosesser

- Produksjon av aluminium
 - naturlig fra bauxitt
 - Al(s) fra Hall-Heroult-prosessen
 - Hydro Aluminium, Elkem



Kommersielle elektrolyseprosesser

- Elektrolytisk raffinering
 - rensing av metaller
 - eks fjerning av Zn og Fe i Cu
 - metallene løses med anoden, utfelling av rent Cu ved katoden
- Galvanisk metallbelegging
 - eks tinnbeholdere (stål med tynt Sn-belegg)
 - sølvbelegging (sølvplett = nysølv belagt med Ag)
- Elektrolyse av NaCl
 - Produksjon av Na(s) i en Downs-celle



TNU
ration and Creativity

Oppsummering – dere skal kunne:

- Forskjellen på galvaniske celler og elektrolyseceller
 - hvorfor galvaniske celler/elektrolyseceller fungerer (reduksjonspotensialer og spenningsrekka)
 - hvordan de er bygd opp
 - sette opp reaksjonene som foregår
 - hvordan ioner og elektroner beveger seg
- Cellepotensial vs konsentrasjon => Nernst ligning
- Hvordan et batteri fungerer
- Hva korrosjon er og hvordan metaller kan beskyttes mot korrosjon
- Kjenne til de viktigste elektrolyseprosesser