

Elektrokemi

Kemi med biokemi VT 2013
Atkins & Jones Kap. 13

"Vad stort sker, det sker tyst"

ur "Odsalbonden" av Erik Gustaf Geijer


...i reversibla, icke-(PV) processer, när Gibbs energi för en reaktion får utföra maximalt arbete

Dagens Meny

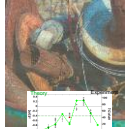
- Oxidation/Reduktion
- Elektrolys
- Galvanisk cell
- Termodynamik
- Batterier
- Korrosion/biomimetik
- Energimöjligheter

Elektrokemiska tillämpningar


Batterier



Korrosion

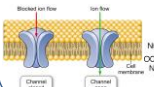


Vätgasgenerering
Framtidens energi?

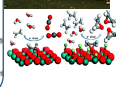
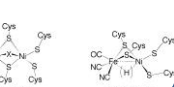


Bioelektrokemi

Nervsignaler



NiFe-hydrogenas



Elektrokemisk cell

Galvanisk cell (batteri och korrosion)

- spontan reaktion mellan två reaktanter
- genererar elektrisk ström
- omvandlar energi (kemisk → elektrisk)

Elektrolytisk cell (ladda batterier, rena metaller)

- icke-spontan
- drivs av elektrisk ström (elektrisk → kemisk)
- används för produktion och rening

Oxidationstal – ett gammalt begrepp

- Formell bokföring av laddningsfördelning: vad oxideras/reduceras
- Elementen har oxidationstalet 0
- Monoatomära joner har samma oxidationstal som laddningen
- Väte +1 med icke-metaller och -1 med metaller (hydrider)
- Syre -2, undantag peroxider (-1)
- Halogener -1 utom när de binder till syre, F alltid -1.
- Summan av alla oxidationstal i en neutral förening är 0 och för joner är den lika med laddningen

Vad är klors oxidationstal i Perklorat (ClO_4^-), Klorat (ClO_3^-), Klorit (ClO_2^-), Hypoklorit (ClO^-)?

Volts stapel – första batteriet

1800



Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta

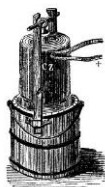


Två metaller (zink + silver) separerade med saltindränkta filtbitar

Första pålitliga källan till elektricitet

Lättoxiderade metaller

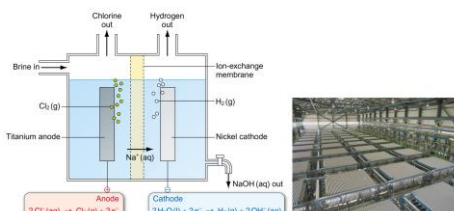
Elektrolytisk framställning möjlig efter Volts upptäckning



Hares Kalorimotor

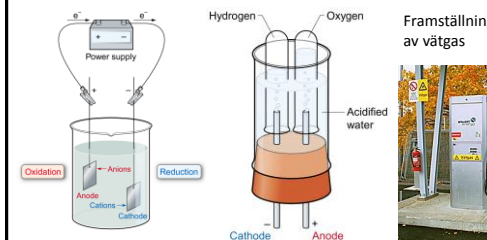
Metall	Framställd år
Li	1817
Na	1807
K	1807
Ca	1808
Mg	1808
Sr	1808
Ba	1808

Electrolys av NaCl ger Cl₂

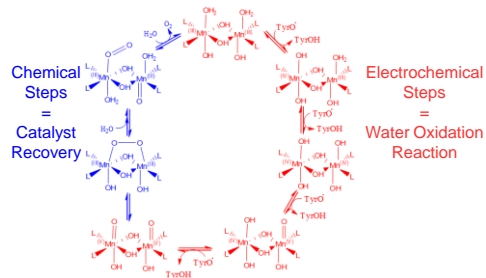


Industrially, electrolysis of NaCl solution is carried out on a massive scale. The chlorine produced is used in water treatment. It is also used in making a wide range of chemicals such as pharmaceuticals, dyes, plastics (for example PVC) and sooties.

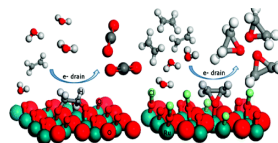
Elektrolys



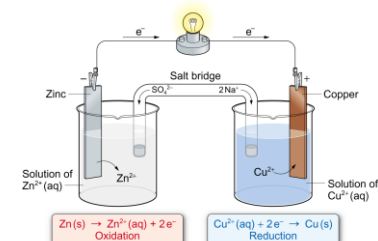
Elektrokatalytisk vattensönderdelning

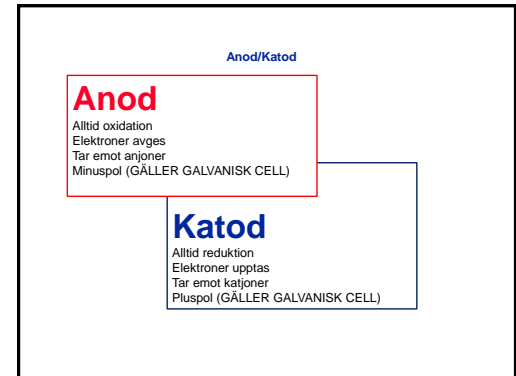
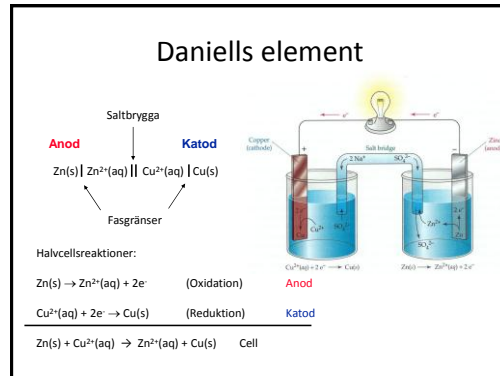
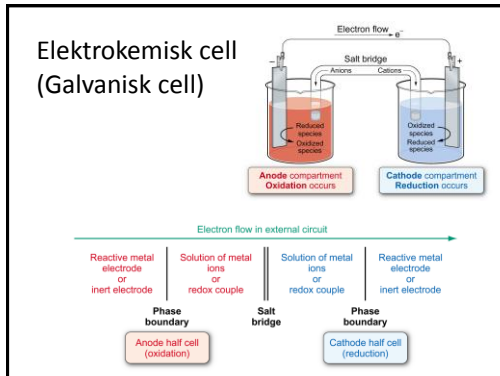


...men istället för att göra syrgas så kan vi väl hellre göra något nyttigt
Blockera syrgaskanalerna och använd syre till att epoxidera dubbelbindningar



Elektrokemisk cell (Galvanisk cell)





Elektrokemi och termodynamik

Maximalt (icke-PV) arbete W vid reversibel reaktion

$$w_e = \Delta G = -nFE$$

Total laddning (C) Potentialskillnad (V)

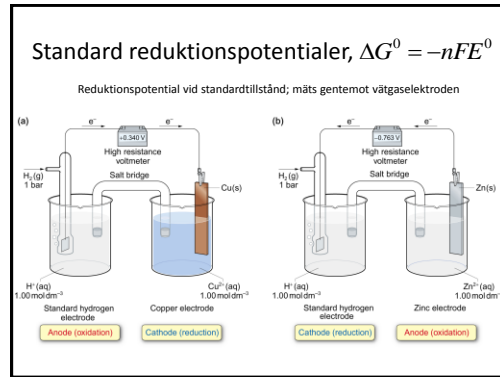
Energi = laddning multiplicerad med potentialskillnad

$1J = 1C \cdot V$

Elektronenes laddning är $\sim 1.602 \cdot 10^{-19} C$

$F = eN_A = 96485 C/mol$ Laddning hos en mol elektroner

F - Faradays konstant



Standard reduktionspotential, E⁰

Hydrogen gas, SHE: $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

E⁰ = 0.00 V (1 bar, 1 mol/dm³)

Redox agent	Reduction half reaction	E ⁰ /V
Strongest oxidizing agent	F ₂ (g) + 2e ⁻ → 2F ⁻	+2.87
	Ag ⁺ (aq) + e ⁻ → Ag(s)	+1.97
	H ₂ O ₂ (aq) + 2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → 2H ₂ O(l)	+1.77
	HOCl(aq) + H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → HCl(aq) + H ₂ O(l)	+1.68
	MnO ₄ ⁻ (aq) + 8H ⁺ (aq) + 5e ⁻ → Mn ²⁺ (aq) + 4H ₂ O(l)	+1.51
	Au ³⁺ (aq) + 3e ⁻ → Au(s)	+1.49
	Cl ₂ (g) + 2e ⁻ → 2Cl ⁻ (aq)	+1.36
	Cl ₂ (g) + 2e ⁻ → 2Cl ⁻ (aq)	+1.33
	O ₂ (g) + 4H ⁺ (aq) + 4e ⁻ → 2H ₂ O(l)	+1.23
	O ₂ (g) + 2H ₂ O(l) + 4e ⁻ → 4OH ⁻ (aq)	+1.23
	Br ₂ (l) + 2e ⁻ → 2Br ⁻ (aq)	+1.08
	NO ₃ ⁻ (aq) + 4H ⁺ (aq) + 3e ⁻ → NO(g) + 2H ₂ O(l)	+0.96
	ClO ₂ (aq) + H ₂ O(l) + 2e ⁻ → ClO ₂ ⁻ (aq) + 2OH ⁻ (aq)	+0.95
	Hg ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Hg(l)	+0.86
	Hg ₂ ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → 2Hg(l)	+0.85
	Hg ₂ ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → 2Hg(l)	+0.79
	H ⁺ (aq) + e ⁻ → H ₂ (g)	+0.00
	Li ⁺ (aq) + e ⁻ → Li(s)	-0.54
	Li ⁺ (aq) + e ⁻ → Li(s)	-0.40
	O ₂ (g) + 2H ₂ O(l) + 4e ⁻ → 4OH ⁻ (aq)	-0.40
	Cu ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Cu(s)	-0.34
	Hg ₂ ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → 2Hg(l)	-0.27
	Hg ₂ ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → 2Hg(l)	-0.27
	Ag ₂ ⁺ (aq) + e ⁻ → Ag(s) + Ag ₂ ⁺ (aq)	-0.22
	Sr ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Sr(s)	-0.15
	Mg ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Mg(s)	-0.07
	2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → H ₂ (g)	0.00
	Sr ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Sr(s)	-0.14
	Ni ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Ni(s)	-0.25
	Sn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Sn(s)	-0.26
	Cd ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Cd(s)	-0.28
	Pb ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Pb(s)	-0.36
	Cd ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Cd(s)	-0.40
	Zn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Zn(s)	-0.76
	2H ₂ O(l) + 2e ⁻ → H ₂ (g) + 2OH ⁻ (aq)	-0.83
	Cu ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Cu(s)	-0.81
	2H ₂ O(l) + 2e ⁻ → H ₂ (g) + 2OH ⁻ (aq)	-1.46
	Al ³⁺ (aq) + 3e ⁻ → Al(s)	-1.66
	Mg ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Mg(s)	-2.37
	Na ⁺ (aq) + e ⁻ → Na(s)	-2.71
	K ⁺ (aq) + e ⁻ → K(s)	-2.93
	Li ⁺ (aq) + e ⁻ → Li(s)	-3.05
	Strongest reducing agent	

Elektrodpotentialer och jämviktskonstanter

Jämviktskonstanter kan beräknas från elektrodpotentialer:
Skapa en "cell" med en totalreaktion för vilken jämviktskonstanten söks

$$E_{cell}^o = E_{kator}^o - E_{anod}^o$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta G^o &= -RT \ln K \\ \Delta G^o &= -nFE_{cell}^o \end{aligned} \right\} \ln K = \frac{nF}{RT} E_{cell}^o$$

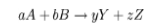
Ex: $\text{AgCl}(s) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

Koncentrationsberoende

Avvikelse från standardtillstånd: $E_{cell}^o = E_{kator}^o - E_{anod}^o$

$$\left. \begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^o + RT \ln Q \\ -nFE_{cell} &= -nFE_{cell}^o + RT \ln Q \end{aligned} \right\} E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

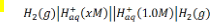
Nernst ekvation



$$Q = \frac{\prod_j a_j^{y_j}}{\prod_i a_i^{x_i}} \approx \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b}$$

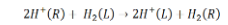
Ex: Vad är E_{cell} för H^+/H_2 vid $\text{pH}=7$?

Ex: Vad är E_{cell} för H^+/H_2 vid $\text{pH}=7$?



Anta att $x < 1.0$

Inse att elektronerna flödar från L till R eftersom cellen strävar efter att utjämna koncentrationerna i de två lösningarna, dvs



Givet: $E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln Q$ och $E_{cell}^o = 0$

Det medför $E_{cell} = -\frac{RT}{nF} \ln Q$ där $Q = \frac{[\text{H}^+(L)]^2 P_{\text{H}_2(R)}}{[\text{H}^+(R)]^2 P_{\text{H}_2(L)}}$

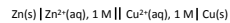
Eftersom $P_{\text{H}_2(R)} = P_{\text{H}_2(L)}$ så $Q = \frac{(xM)^2}{(1.0M)^2} = x^2$ Och eftersom $n=2$

$$\text{så } E_{cell} = -\frac{RT}{2F} \ln x^2 = -\frac{2RT}{2F} \ln x = -\frac{RT \ln 10}{F} \log x$$

dvs $E_{cell} = \frac{8.314 \cdot 298.15 \cdot \ln 10}{1.602 \cdot 10^{-19} \cdot 6.022 \cdot 10^{23}} \text{V} \cdot \text{pH}$ så $E_{cell} = 0.05916 \text{V} \cdot \text{pH}$

Speciellt vid $\text{pH}=7$ $E_{cell} = 0.414 \text{V}$

Fall 1: Olika metaller, alla aktiviteter = 1 (koncentrationer = 1M) T.ex.



$$E = E^o = E_{kator}^o - E_{anod}^o = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{V}$$

Fall 2: Olika metaller, koncentrationerna är inte 1 M. T.ex.



$$\text{Cellreaktion: } \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}(s) \rightarrow \text{Cu}(s) + \text{Zn}^{2+} \quad Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0.01$$

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln Q = 1.1 - \frac{8.3145 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln 0.01 = 1.16 \text{V}$$

Fall 3: Samma metaller, olika koncentrationer. En s.k. **koncentrationscell**

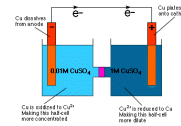


$$Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_r}{[\text{Cu}^{2+}]_l} = 0.01$$



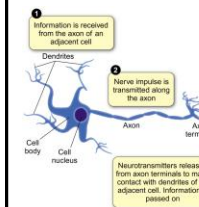
$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln Q = 0 - \frac{8.3145 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln 0.01 = 0.06 \text{V}$$

Vad driver denna reaktion? Varifrån kommer fria energiskillnaden?

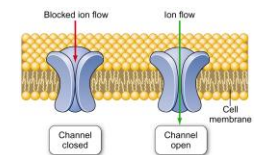


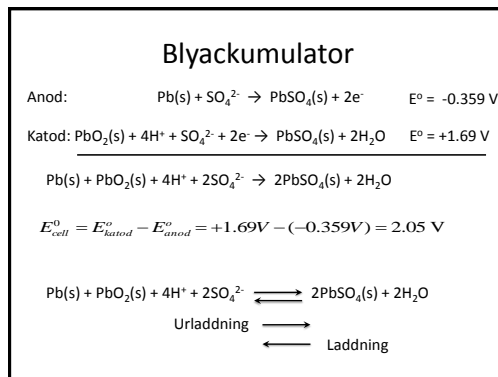
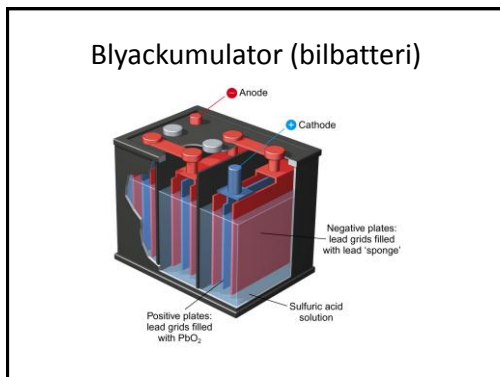
Bioelektrokemi

Nervcell



Jonkanaler





Korrosion

Sverige rostas för 90 miljarder

Kostnader för korrosion uppgår varje år till runt 90 miljarder kronor i Sverige. Satsen på forskning och utveckling av korrosionsskyddsteknik kan kostnaderna minskas med 25-30 procent. Att staten valt att sikra med anslagen till forskning på korrosion är därför avsevärt gynnsamt, skriver Korrosionsteknikerna vid Nippon Lindor.

Sverige kostnader på grund av korrosion uppgår till mer än 90 miljarder kronor per år. Cirka 80 procent kan ha undvikits om korrosionsskyddstekniker hade varit tillgängliga från början. Enligt en ny svensk analys av korrosionsskyddstekniker i Sverige, som är en del av ett större projekt som finansieras av SVEBIO, skulle korrosionsskyddet kunna minska med 25-30 procent om man använder korrosionsskyddstekniker i praktiken. Studien visar att de största årliga kostnaderna för korrosion i USA är 97 miljarder.

Bilden visar Sverige 90 miljarder om året. Därför är det viktigt att staten minskar anslagen till korrosionsskydd, säger artikelförfattaren Nippon Lindor.

Ny Teknik nr 4 2004

Korrosion

- $\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}\text{(aq)} + 2\text{e}^-$ Oxidation
- $\text{O}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-\text{(aq)}$ Reduction
- $\text{Fe}^{2+}\text{(aq)} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{Fe}^{3+}\text{(aq)}$
- $\text{Fe}^{3+}\text{(aq)} \xrightarrow{\text{OH}^-\text{(aq)}, \text{H}_2\text{O}} \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O (rust)}$

"offeranod"

$\text{Mg(s)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}\text{(aq)} + 2\text{e}^-$ Oxidation
 $\text{Cu(s)} + 2\text{H}^+\text{(aq)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$ Reduction

Korrosionsskydd

Skydda ytan (färg, oxidskikt, galvanisering)
 Katodiskt skydd (offeranod)
 Minimera potentialskillnader
 Stäng ut elektrolyt och vatten

Zinc (anode) $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
 Iron (cathode) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

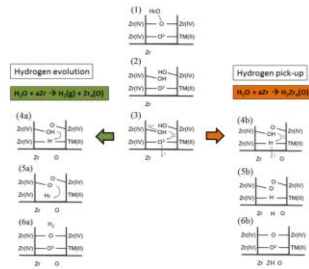
Förklara mekanismen bakom vattenorsakad korrosion av kärnbränslebehållare

Mikaela Lindgren och Itai Panas

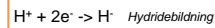
Netto: $\text{Zr(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2$

- Anod: $\text{Zr(s)} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 4\text{e}^-$ Oxidbildning
- Katod: $\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ Hydridbildning
- Kemi: $\text{H} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ Hydrid - proton rekombination

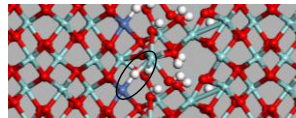
Zirkonkorrosion i vatten



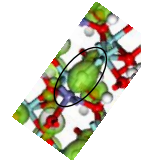
Katodprocessen



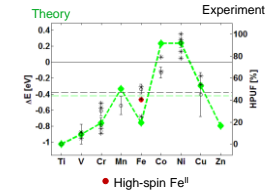
Hydride in grain boundary



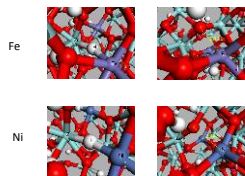
Hydride orbital



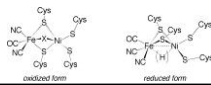
Kemi



Orsaken till kurvformen



Hydrides in biology: NiFe hydrogenase



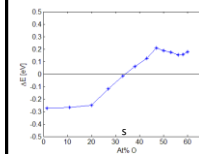
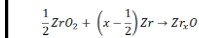
Det visar sig att katodprocessen kräver

~1.0 V för att driva (Fe) H₂(g)

Har vi det?

Anodpotentialen relativt H₂(g)

- Som funktion av syrehalt



Syres löslighet i Zr ~28 At%

