

BILAGA E: ELEKTROKEMI OCH KORROSION

Terminologi

Inom elektrokemi används ibland flera termer för samma sak. För att underlätta er förståelse av texter om elektrokemi definieras ett antal olika termer nedan.

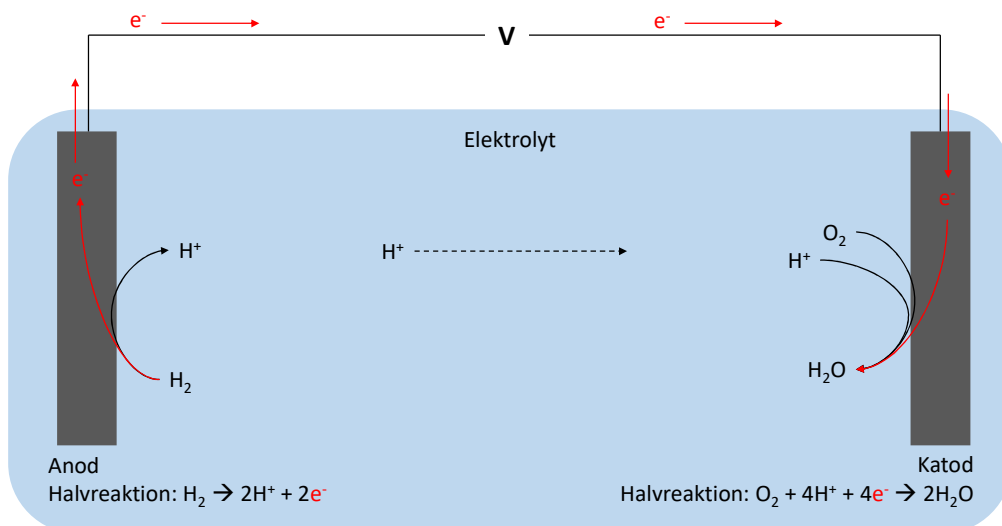
- *Anolyt*: Den elektrolyt som omsluter anoden.
- *Cellpotential*: Den elektromotoriska kraften mellan anod och katod i ett elektrokemiskt system (inte nödvändigtvis under standardförhållanden). Se elektromotorisk kraft
- *Elektrolyt*: Jonkonduktiv substans som omsluter anod och katod i ett elektrokemiskt system. Ofta en saltlösning.
- *Elektromotorisk kraft (emk)*: Den maximala potentialskillnaden mellan två halvceller i ett elektrokemiskt system.
- *Halvcell*: En elektrod och dess omgivande elektrolyt.
- *Katolyt*: Den elektrolyt som omsluter katoden.
- *Normalpotential*: Se standard-reduktionspotential.
- *Oxidationspotential*: Potentialen för ett kemiskt ämne att oxideras. Är lika med negativa reduktionspotentialen (dvs, sätt ett minus-tecken före reduktionspotentialen så får du oxidationspotentialen). Mäts i volt (V).
- *Reduktionspotential*: Potentialen för ett kemiskt ämne att reduceras (inte nödvändigtvis under standardförhållanden, se standard-reduktionspotential). Mäts i volt (V).
- *Standard-cellpotential*: Den elektromotoriska kraften mellan katod och anod i ett elektrokemiskt system under standardförhållanden (temp.=25°C, konc.=1 M, tryck=1 atm) .
- *Standard-elektrodpotential*: Se standard-reduktionspotential.
- *Standardpotential*: Se standard-reduktionspotential
- *Standard-redoxpotential*: Se standard-reduktionspotential.
- *Standard-reduktionspotential*: Potentialen för ett kemiskt ämne att reduceras under standardförhållanden (temp.=25°C, konc.=1 M, tryck=1 atm). Mäts i volt (V). Alla potentialer mäts som skillnaden i potential mellan två punkter. Standard-reduktionspotentialen för reduktion av vätejoner (H^+) till vätegas (H_2) har definierats som noll. Andra standard-reduktionspotentialer anges således i förhållande till den noll-punkten.

Elektrokemiska system

Ett elektrokemiskt system (även kallat elektrokemisk cell) består av två elektroder, en anod och en katod. Vid anoden sker en oxidation och vid katoden sker en reduktion. Ett exempel på en elektrokemisk cell visas i Figur E-1 nedan. Vid anoden oxideras vätgas och vid katoden reduceras syre. Reaktionen vid anoden och katoden kallas halvreaktioner eftersom de tillsammans bildar en redoxreaktion. Halvreaktionen vid anoden (oxidationen) frigör elektroner som färdas genom ett elektriskt ledande material (t.ex. en koppartråd) till katoden där de deltar i reduktionsreaktionen.

Anoden och katoden är båda omslutna av en elektrolyt. Elektrolyten är en substans som innehåller fritt rörliga joner. En saltlösning i vatten är en vanlig elektrolyt. Flödet av elektroner genom det elektriskt ledande materialet måste balanseras av ett flöde av joner genom elektrolyten. I exemplet i Figur E-1 balanseras flödet av elektroner av ett flöde av positivt laddade vätejoner från anoden till katoden. Men flödet av elektroner skulle lika gärna kunna balanseras av negativt laddade joner som flödar från katoden till anoden. Ett sätt att minnas hur joner rör sig genom elektrolyten är att anoden attraherar anjoner och katoden attraherar katjoner.

Det finns två typer av elektrokemiska system: galvaniska celler och elektrolytiska celler. Dessa beskrivs nedan.



Figur E-1. Ett exempel på en elektrokemisk cell.

Galvaniska celler

I en galvanisk cell flödar elektroner spontant från anod till katod. Halvreaktionen vid anoden har en lägre reduktionspotential än halvreaktionen vid katoden. I Figur E-2 visas två exempel på galvaniska celler. Figur E-2A visar samma typ av cell som i Figur E-1. Vätgas oxideras vid anoden och syre reduceras vid katoden. Standard-reduktionspotentialerna för de två halvreaktionerna är:



Eftersom katodreaktionen har en högre potential än anodreaktionen sker reaktionerna spontant och elektrisk energi kan utvinnas från den galvaniska cellen. Den elektromotoriska kraft (emk) som driver cellen kan räknas ut med följande ekvation:

$$\text{emk} = E^0_{\text{katod}} - E^0_{\text{anod}}$$

I Figur E-2A blir emk 1,23 V. Detta är den spänning som maximalt kan utvinnas från cellen. Det faktum att elektrisk energi kan utvinnas från galvaniska celler illustreras med glödlampor.

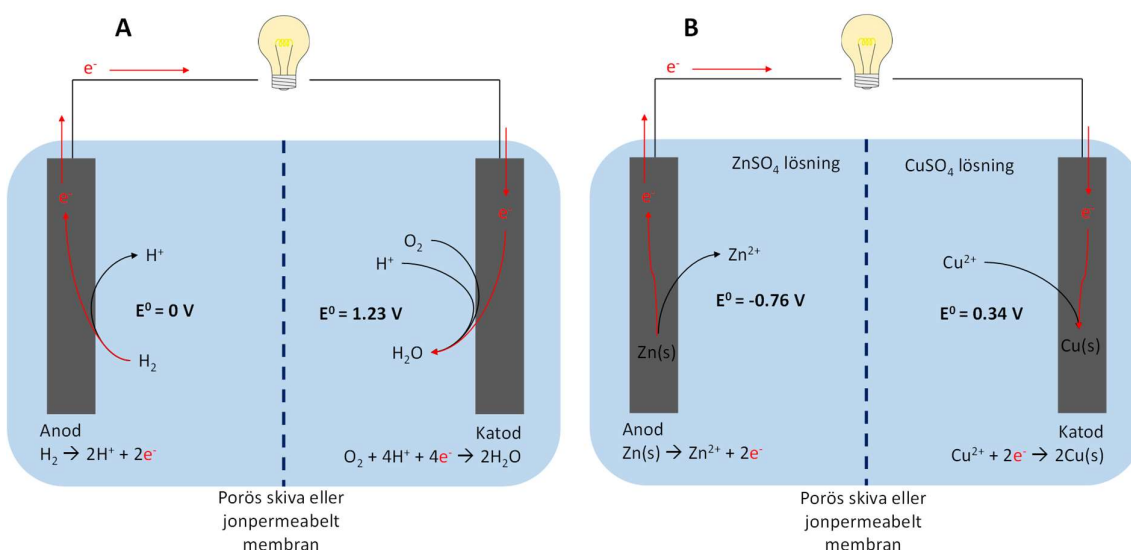
Figur E-2B visar ett exempel med zink-anod och koppar-katod. Zink-anoden är nedsänkt i en ZnSO₄-lösning. Koppar-katoden är nedsänkt i en CuSO₄-lösning. Standard-reduktionpotentialerna för de två halvreaktionerna är:



Den elektromotoriska kraften blir:

$$\text{emk} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

Bränsleceller och batterier är exempel på galvaniska celler. De kemiska reaktioner som sker vid anoden och katoden gör det möjligt för oss att utvinna elektrisk energi från systemen. Den maximala spänningen som kan utvinnas är den elektromotoriska kraften. I praktiken blir dock spänningen lägre på grund av diverse förluster i cellerna. Spänningsförluster är bl a kopplade till katalysen av halvreaktionerna vid anoden och katoden, och till flödet av joner och elektroner i cellen. Om elektrolyten har låg koncentration av joner blir förlusterna större än om jonkoncentrationen är hög.



Figur E-2. Exempel på galvaniska celler. Elektrolyten vid anoden och elektrolyten vid katoden är ofta separerade av någon typ av porös skiva eller jonpermeabelt membran vilket visas i figuren.

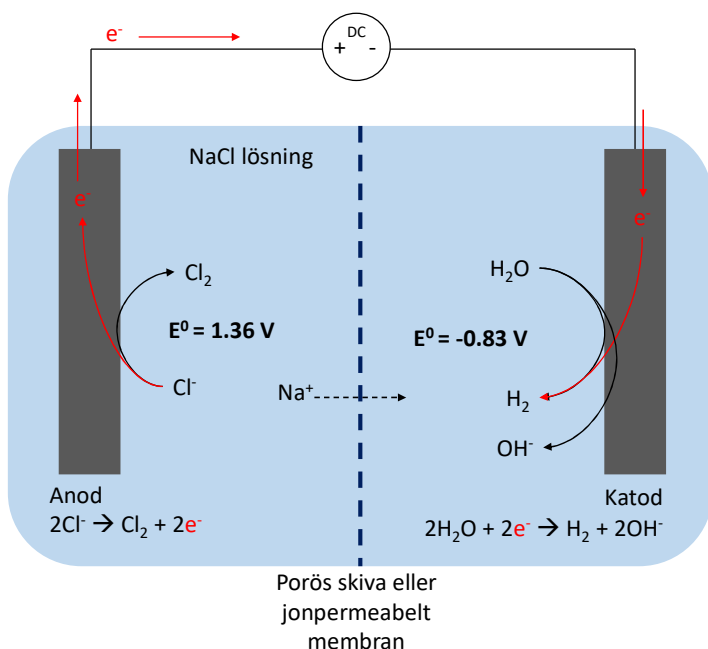
Elektrolytiska celler

I en elektrolytisk cell har halvreaktionen vid anoden en högre reduktionspotential än halvreaktionen vid katoden. Detta betyder att elektroner inte kan flöda spontant från anod till katod. Istället måste vi tillsätta en elektrisk spänning för att driva reaktionerna i cellen. Figur E-3 visar ett exempel där kloridjoner oxideras till klorgas vid anoden och vatten reduceras till vätgas vid katoden. Den elektromotoriska kraften för cellen beräknas enligt nedan:

$$\text{emk} = -0,83 - 1,36 = -2,19 \text{ V}$$

Eftersom emk är negativt måste vi koppla upp en spänningskälla mellan anod och katod för att driva reaktionerna. I det här fallet måste spänningskällan bidra med minst 2,19 V. I praktiken kommer vi att behöva tillsätta en högre spänning på grund av spänningsförluster i systemet. Exemplet i Figur E-

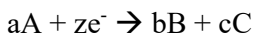
3 kallas klor-alkali-processen och används för industriell produktion av klorgas och natriumhydroxid. Dessa kemikalier har en mängd användningsområden, bl a inom VA-teknik.



Figur E-3. Exempel på en elektrolytisk cell.

Nernsts ekvation

Hittills har vi använt standard-reduktionspotentialer för att beräkna emk för elektrokemiska system. Standardförhållanden innebär att temperaturen är 25°C och varje reaktant och produkt i reaktionen har en effektiv koncentration på 1 M. För gaser antar vi att det partiella trycket är 1 atm. I praktiken är detta sällan fallet. Temperatur, koncentration och tryck kan variera. Nernsts ekvation kan användas för att beräkna den verkliga reduktionspotentialen för en reaktion. Titta på följande reduktionsreaktion:

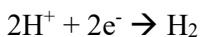


a , z , b och c är stökiometriska koefficienter. A , B och C är kemiska ämnen som konsumeras eller produceras i reaktionen. e^- är elektroner. För att beräkna reduktionspotentialen för reaktionen används Nernsts ekvation nedan:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\{B\}^b \cdot \{C\}^c}{\{A\}^a} \right)$$

E är reduktionspotentialen, E^0 är standard-reduktionspotentialen, R är universella gaskonstanten (8,314 J/K·mol), T är temperaturen (K) och F är Faradays konstant (96485 J/V).

Vi tar reduktion av vätejoner till vätegas som ett exempel:



Standard-reduktionspotentialen för den här reaktionen är 0 V. Vad blir reduktionspotentialen vid pH 7 (om vi i övrigt antar standardförhållanden, dvs 1 atm H₂ och 25°C)? Vid pH 7 är koncentrationen H⁺ 10⁻⁷ M. Vi använder Nernsts ekvation:

$$E = 0 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \cdot \ln \left(\frac{1}{(10^{-7})^2} \right) = -0,41 \text{ V}$$

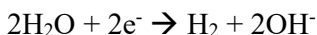
Vid pH 7 är alltså reduktionspotentialen $-0,41$ V vilket kan jämföras med 0 V vid standardförhållanden.

Korrosion

Elektrokemisk korrosion fungerar som en galvanisk cell. Halvreaktionen vid anoden har en låg reduktionspotential jämfört med halvreaktionen vid katoden, vilket gör att reaktionerna sker spontant. Låt oss titta på korrosion av järn i vatten som ett exempel. En del av järnbiten fungerar som anod. Där oxideras Fe till Fe^{2+} . Den Fe^{2+} som frigörs kan sedan vidare oxideras till $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ vilket bildar rostbeläggningar på järnbiten (Figur E-4). Reaktionen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})$ har en standard-reduktionspotential på $-0,44$ V. En annan del av järnbiten fungerar som katod. Där reduceras syre till vatten. Den reaktionen har en reduktionspotential på $0,80$ V vid pH 7 och $0,21$ atm syre. Den elektromotoriska kraften för hela redoxreaktionen blir alltså:

$$\text{emk} = 0,80 - (-0,44) = 1,24 \text{ V}$$

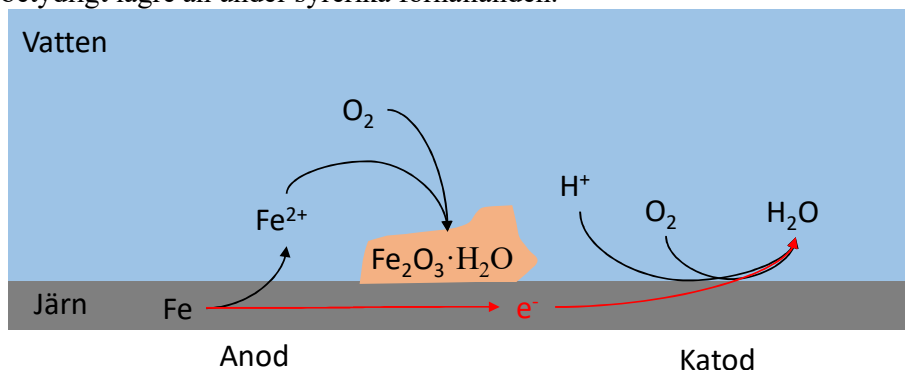
Ett högt emk betyder att det finns en hög drivkraft för korrosion att ske under syrerika förhållanden. Om vi istället tittar på syrefria förhållanden så blir halvreaktionen vid katoden en annan. Vatten kan reduceras till vätgas enligt reaktionen nedan:



Den här reaktionen har en reduktionpotential på $-0,41$ V vid pH 7. Den elektromotoriska kraften för hela redoxreaktionen blir:

$$\text{emk} = -0,41 - (-0,44) = 0,03 \text{ V}$$

Vi kan se att korrosion kan ske även under syrefria förhållanden men drivkraften (dvs emk) är betydligt lägre än under syrerika förhållanden.



Figur E-4. Korrosion av järn.

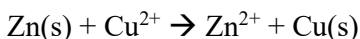
Flera faktorer påverkar korrosionshastigheten:

- *emk* - den elektromotoriska kraften (emk) för den totala redoxreaktionen är ett mått på drivkraften för att korrosion ska ske. En hög emk leder normalt till en högre korrosionshastighet.
- *Elektrolytens ledningsförmåga* – en elektrolyt med hög salthalt har normalt bättre ledningsförmåga. Detta ger mindre spänningsförluster i den galvaniska cellen och följaktligen högre korrosionshastighet.
- *Temperatur* – högre temperatur leder generellt till högre reaktionshastigheter.

Bimetallkorrosion

Om två olika metaller är i kontakt med varandra i närvaro av en elektrolyt (t.ex. vatten) kan en galvanisk cell uppstå vilket leder till accelererad korrosion av den metall med lägst

reduktionspotential. Det kallas bimetallkorrosion eller galvanisk korrosion. Standard-reduktionspotentialerna för zink och koppar är $-0,76\text{ V}$ och $-0,34\text{ V}$. Om dessa två metaller är i kontakt med varandra kommer korrosionen av zink att accelereras medan koppar skyddas, enligt redoxreaktionen nedan:



Zink fungerar som anod i den galvaniska cellen och koppar fungerar som katod. Om anodytan är liten i förhållande till katodytan blir korrosionsangreppet allvarligare.

Korrosionsskydd

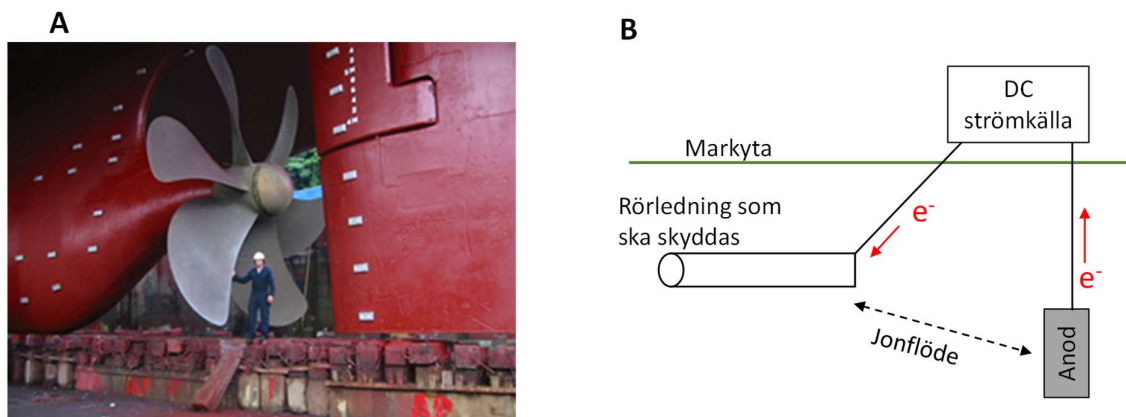
Det finns flera sätt att förhindra korrosion. Här beskrivs några metoder:

Skyddsskikt. På t.ex. koppar, stål, och aluminiummytor bildas skikt av oxider när de utsätts för vatten och syre. Dessa skikt kallas passivskikt och försvårar ytterligare korrosion.

Målning. Genom att måla metallen som ska skyddas med en färg så förhindrar man att den utsätts för fukt och syre. Därmed förhindrar man också korrosion. Målning är dock känsligt för skador.

Katodiskt korrosionsskydd. Detta innebär att metallen som ska skyddas blir katod i en elektrokemisk cell. Zink eller andra metaller med låg reduktionspotential kan fungera som anod (Figur E-5A). Man kan även driva strömmen med hjälp av en extern strömkälla i ett elektrolytiskt system (Figur E-5B).

Metallbeläggning. Genom att belägga metallen som ska skyddas med ett tunt skikt av en metall med lägre reduktionspotential kan man åstadkomma ett katodiskt korrosionsskydd. En metod som är vanlig är galvanisering vilket innebär att järn eller stål täcks med ett skikt av zink. Eftersom zink har en låg standard-reduktionspotential ($-0,76\text{ V}$) fungerar det som en offeranod som oxideras och skyddar järnet som finns under zinklagret.



Figur E-5. Katodiskt korrosionsskydd. (A) De ljusa fläckarna på fartyget är zinkbitar som används som offeranoder. (B) Istället för offeranoder som spontant oxideras kan man driva strömmen med hjälp av en externa strömkälla.

E. ÖVNINGAR

En lista med standard-reduktionspotentialer kan man hitta här:

[https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page))

ÖE-1. Vi ska konstruera en galvanisk cell med hjälp av bly (Pb/Pb^{2+}) och magnesium (Mg^{2+}/Mg). Vilken metall blir anod och vilken blir katod? Vad blir standard-cellpotentialen (dvs emk)?

ÖE-2. Vad blir emk för den galvaniska cellen om bly-blecket är nedsänkt i 0,01 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -lösning och magnesium-blecket är nedsänkt i 1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -lösning. Antag att temperaturen är 25°C.

ÖE-3. Jag har lagat lasagne i en stålform och täckt formen med aluminiumfolie. Finns det risk för korrosion? Var kommer den i så fall att ske?

FACIT

E. ÖVNINGAR

ÖE-1

Pb^{2+}/Pb $E_0 = -0.126 \text{ V}$

Mg^{2+}/Mg $E_0 = -2.372 \text{ V}$

Mg blir anod och Pb blir katod. emk blir $-0.126 - (-2.372) = 2.246 \text{ V}$

ÖE-2

För Mg är det fortfarande standardförhållanden som gäller. För Pb använder vi Nernsts ekvation:

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

$$E = -0.126 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{1}{0.01}\right) = -0.185$$

$$\text{emk} = -0.185 - (-2.402) = 2.187 \text{ V}$$

Man kan också räkna ut emk från den totala redoxreaktionen:

$\text{Mg} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Pb}(\text{s})$

Med Nernsts ekvation:

$$\text{emk} = 2.246 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{1}{0.01}\right) = 2.187$$

ÖE-3

Al^{3+}/Al har en standardpotential på -1.662 V .

Fe^{2+}/Fe har -0.44 V .

Om lasagnen fungerar som elektrolyt finns det alltså risk att aluminiumfolien oxideras.