

Forelesninger

over

UTVALGTE EMNER FRA ELEKTROKJEMIEN

ved

Harald Bergseth

N.L.H. 1959.

## Innhold:

	Side
<u>Kap. 1. Elektrolytt-likevekter</u>	
a) Elektrolytisk dissosiasjon . . . . .	1
b) Dissosiasjonsgraden . . . . .	1
c) Aktivitet . . . . .	3
d) Ioneprodukt . . . . .	4
e) Salteffekt . . . . .	6
f) Donnan-likevekt . . . . .	7
<u>Kap. 2. Ionevandring i et elektrisk felt</u>	
a) Elektrolytisk ledningsevne . . . . .	9
b) Den uavhengige ionevandring . . . . .	13
c) Overføringstall og ionebevegelighet . . . . .	14
d) Konduktometrisk titrering . . . . .	16
e) Elektroforese . . . . .	17
f) Elektroosmose . . . . .	19
g) Elektrodialyse . . . . .	19
<u>Kap. 3. Red/oks-prosesser</u>	
a) Oppstilling av red/oks-likninger . . . . .	19
b) Ekvivalentvekt og verdighet av reduksjons- og oksyda- sjonsmidler . . . . .	22
c) Red/oks-titreringer . . . . .	23
d) Metallenes spenningsrekke . . . . .	25
e) Ioneomladningspotensialer og normalpotensialer for mer kompliserte red/oks-systemer . . . . .	28
f) Konsentrasjonskjeder . . . . .	30
g) Potensiometrisk titrering . . . . .	31
h) Daniell-elementet . . . . .	32
i) Blyakkumulatoren . . . . .	33
j) Elektrolyse . . . . .	34

## Kap. 1. Elektrolytt-likevekter.

### a) Elektrolytisk dissosiasjon.

En rekke stoffer gir ved oppløsning i et egnet oppløsningsmiddel positivt og negativt ladde atomer eller atomgrupper. I et elektrisk felt vil slike ladde partikler vandre. Dette har gitt dem navnet ion ( ): vandrer). Vi sammenfatter alle stoffer som har nevnte egenskap i en gruppe og kaller dem elektrolytter. En elektrolytt spaltes i ioner, en prosess vi kaller elektrolytisk dissosiasjon. En kan skille mellom ekte og potensielle elektrolytter. En ekte elektrolytt inneholder ioner allerede i fast eller flytende tilstand, f.eks. NaCl. En potensiell elektrolytt danner ioner først ved en vekselvirkning med oppløsningsmidlet, f.eks. HCl ved oppløsning i vann.

For oppløsningen og dissosieringen av en ekte elektrolytt spiller oppløsningsmidlets solvatasjonsevne ): evnen til å omhulle elektrolyttens ioner, en meget viktig rolle. P.g.a. sitt dipolmoment har vannmolekyler utpreget evne til å omhulle ioner (også molekyler), et fenomen vi kaller hydratasjon.

Et oppløsningsmidlets dielektrisitetkonstant, D, spiller en avgjørende rolle for i hvilken utstrekning en elektrolytt dissosierer. La elektrolytten AB ved dissosiasjon gi  $A^+$  og  $B^-$ . Tiltrekningskraften mellom disse motsatte ladde ioner er iflg. Coulombs lov omvendt proporsjonal med oppløsningsmidlets dielektrisitetkonstant. Vann med  $D = \text{ca. } 80$ , viser sterk dissosierende evne på elektrolytter. Etanol ( $D=25$ ) viser langt svakere, og benzen ( $D=2,3$ ) meget svak dissosierende evne på f.eks. salter.

Den viktigste gruppe av potensielle elektrolytter er syrer og baser, f.eks. HCl og  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (metylamin). Et oppløsningsmiddel som kan virke som base (protonopptaker), vil kunne fremme dissosiasjonen av en syre. Et oppløsningsmiddel med protongivende evne (syre), vil kunne fremme ioniseringen av en base. Vann kan virke både som syre og base, og av den grunn vil både syrer, f.eks. HCl, og baser, f.eks.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , danne ioner i vann. Benzen derimot, som hverken er syre eller base, vil løse både HCl og  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  uten ionedannelse.

### b) Dissosiasjonsgraden.

Dissosiasjonsgraden er den brøkdel av en elektrolytts oppløste molekyler som er dissosiert i ioner. Overfor vann faller elektrolyttene i to ganske godt adskilte grupper, sterke og svake elektrolytter. De sterke elektrolytter har selv ved ganske høy konsentrasjon en dissosiasjonsgrad



La  $n$  mol AB være oppløst i  $V$  liter oppløsning. Molar konsentrasjon  $c = \frac{n}{V}$ . Dissosiasjonsgraden betegnes med  $\alpha$ .

Då er:

$$c_{A^+} = c_{B^-} = \alpha \cdot c$$

$$c_{AB} = c - \alpha \cdot c = c(1 - \alpha)$$

Innsetting i (3) gir:

$$(4) \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = K \quad \text{eller:} \quad \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = K \cdot \frac{V}{n}$$

Finn selv ut hvordan  $\alpha$  endres ved variasjon av  $V$  mens  $n$  er konstant, og ved variasjon av  $n$  mens  $V$  er konstant.

Den matematiske sammenheng i (4) uttrykker Ostwalds fortynningslov.

c) Aktivitet.

I en ideal oppløsning av en elektrolytt øver de tilstedeværende ioner ingen innflytelse på hverandre. I meget fortynnede oppløsninger, likesom i gasser under lavt trykk, er en meget nær den ideale tilstand. La oss betrakte en ikke ideal oppløsning. Ved anvendelse av massevirkningsloven på likevekta:



har en:

$$(2) \quad \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = K_c$$

$K_c$  er imidlertid avhengig av konsentrasjonen. For ikke-ideale systemer bør en nytte den såkalte aktivitet istedenfor den molare konsentrasjon i massevirkningsuttrykket. En får:

$$(3) \quad a = f \cdot c$$

hvor:

$a$  = aktiviteten

$f$  = aktivitetskoeffisienten

$c$  = molar konsentrasjon.

Ved innføring av aktiviteten får en uttrykket:

$$(4) \quad \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B} = K_a$$

$K_a$  er i motsetning til  $K_c$  uavhengig av konsentrasjonen.  $K_a$  kalles den termodynamiske likevektskonstant. La oss søke sammenhengen mellom  $K_c$  og  $K_a$ :

$$(5) \quad K_a = \frac{f_C \cdot c_C \cdot f_D \cdot c_D}{f_A \cdot c_A \cdot f_B \cdot c_B} = \frac{f_C \cdot f_D}{f_A \cdot f_B} \cdot \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = \frac{f_C \cdot f_D}{f_A \cdot f_B} \cdot K_c$$

Hva er aktivitetskoeffisienten for et ioneslag i en oppløsning avhengig av? La oss tenke oss en blanding av elektrolytter løst i vann. Et enkelt ion i denne oppløsning øver tiltrekning på ioner med motsatt ladning, men frastøtning på ioner med samme slags ladning. Hvert ion i oppløsningen kan sies å være omgitt av en "ionesky" med motsatt ladning. Størrelsen av denne ioneskyen omkring et ion avhenger av oppløsningens konsentrasjon. Ioneskyen er desto tettere ballet rundt sentralionet jo større konsentrasjonen er. Et ions bevegelse i oppløsningen er derfor avhengig av samtlige ioneslag i oppløsningen. Debye og Hückel har funnet en matematisk sammenheng mellom aktivitetskoeffisienten for et ioneslag  $i$  og den såkalte ionestyrke for tynne elektrolyttoppløsninger:

$$(b) \quad \log f_i = -1,28 \cdot 10^6 \cdot \frac{z_i^2}{(D \cdot T)^{3/2}} \cdot \sqrt{X}$$

hvor:

- $f_i$  = aktivitetskoeffisienten for ioneslaget  $i$
- $z_i$  = tallverdien av valensen for ioneslaget  $i$
- $D$  = oppløsningsmidlets dielektrisitetkonstant
- $T$  = abs. temperatur

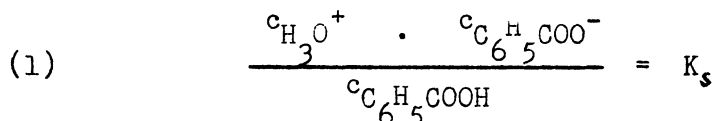
$$X = \sum z_j^2 \cdot c_j = z_a^2 \cdot c_a + z_b^2 \cdot c_b + \dots + z_i^2 \cdot c_i + \dots$$

$\frac{1}{2} \sum z_j^2 c_j$  kalles ionestyrken.

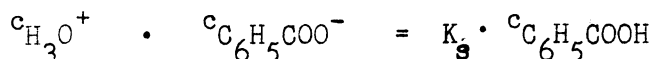
Drøft hvordan  $f_i$  endres ved variasjon av de forskjellige variable i likning (6).

d) Ioneprodukt.

La oss først betrakte en elektrolyttoppløsning som står i likevekt med uoppløst elektrolytt, f.eks. en mettet oppløsning av benzoesyre i et glass med uoppløst benzoesyre på bunnen. I oppløsningen har vi:



eller:

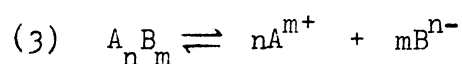


I den mettede oppløsning har  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  sin maksimale verdi og er konstant ved en bestemt temperatur. Dette maksimale ioneprodukt ( $c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-}$ ) kaller vi oppløselighetsproduktet for  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  og betegner det med

$L_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}$ . Altså:

$$(2) \quad c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = L_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}$$

For en oppløsning av en elektrolytt  $\text{A}_n\text{B}_m$  som innstiller denne likevekta:



og som står i likevekt med uoppløst  $\text{A}_n\text{B}_m$ , har vi:

$$(4) \quad c_{\text{A}^{m+}}^n \cdot c_{\text{B}^{n-}}^m = L_{\text{A}_n\text{B}_m}$$

Likning (4) gjelder også selv om det ikke foreligger udissoiserte  $\text{A}_n\text{B}_m$ -molekyler i oppløsningen. Sammenhengen mellom oppløselighetsprodukt og oppløselighet går fram av følgende:

I mettede oppløsninger av tungt oppløselige salter kan vi regne med at alt som er oppløst er fullstendig dissosiert (Jfr. Ostwalds fortynningslov). Oppløseligheten i mol/liter kaller vi S. Vi har da:

$$c_{\text{A}^{m+}} = n \cdot S, \quad \text{og} \quad c_{\text{B}^{n-}} = m \cdot S$$

Ved innsetning i (4) får vi:

$$(5) \quad L_{\text{A}_n\text{B}_m} = (nS)^n \cdot (mS)^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m}$$

I en umettet oppløsning av  $\text{A}_n\text{B}_m$  er ioneproduktet  $<$  oppløselighetsproduktet. Vi kan øke ioneproduktet til sin maksimale verdi 1) ved fjerning av oppløsningsmiddel, 2) ved tilsetning av et lettoppløselig salt som inneholder  $\text{A}^{m+}$  øker vi  $c_{\text{A}^{m+}}$ , 3) ved tilsetning av et lettoppløselig salt som inneholder  $\text{B}^{n-}$  øker vi  $c_{\text{B}^{n-}}$ . Ved fortsatt forsøk på øking av ioneproduktet, begynner det å skilles ut uoppløst salt. Betingelsen for utfelling av et salt er at ioneproduktet overskrider oppløselighetsproduktet. For å få felt ut så mye som mulig av et ion fra en oppløsning, kan en i mange tilfelle oppnå det ved å nytte et passende overskudd av fellingsmiddel. F.eks. har vi i en mettet  $\text{AgCl}$ -oppløsning ved romtemperatur:

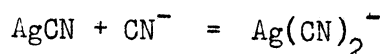
$$L_{\text{AgCl}} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Herav:  $c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = \underline{\underline{1,34 \cdot 10^{-5}}}$

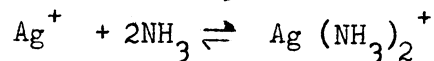
Ved tilsetning av et lettoppløselig klorid slik at  $c_{\text{Cl}^-} = 10^{-1}$ , blir:

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}} = \underline{1,8 \cdot 10^{-9}}$$

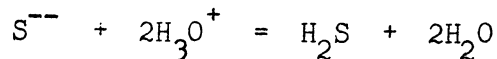
altså ca.  $10^4$  ganger mindre enn i en ren mettet AgCl-oppløsning. Tilsetning av overskudd av fellesmiddel kan virke mot sin hensikt når en kan risikere kompleksdannelse. Ved utfelling av  $\text{Ag}^+$  med  $\text{CN}^-$  vil det dannede AgCN ved overskudd av  $\text{CN}^-$  løse seg opp igjen p.g.a. kompleksdannelsen:



Betingelsen for oppløsning av et salt er at ioneproduktet blir gjort mindre enn oppløselighetsproduktet. AgCl løser seg opp i  $\text{NH}_3$ -oppløsning p.g.a. at  $\text{Ag}^+$  blir komplekst bundet av  $\text{NH}_3$ :



ZnS løses ved tilsetning av HCl-oppløsning p.g.a. at  $c_{\text{S}^{2-}}$  minker som følge av reaksjonen:



Prøv å finne ut reaksjonsmekanismen ved oppløsning av:

- a)  $\text{CaCO}_3$  i HCl-oppløsning
- b)  $\text{BaCrO}_4$  i " "
- c)  $\text{CuS}$  i varm  $\text{HNO}_3$ -oppløsning.

e) Salteffekt.

Vi har sett eksempler på at et salts oppløselighet blir nedsatt i en oppløsning av en likeionet elektrolytt, f.eks. AgCl i KCl-oppløsning. Hvordan er oppløseligheten av AgCl i  $\text{KNO}_3$ -oppløsning i forhold til oppløseligheten i vann? Vi bør her ha klart for oss at vi strengt tatt burde nytte aktiviteten i stedet for den molare konsentrasjon i uttrykket for ioneproduktet. Altså f.eks.:

$$L_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = f_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Cl}^-}$$

$$\text{Herav: } c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = \frac{L_{\text{AgCl}}}{f_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}}$$

Iflg. likning (6) i Kap.1,c), blir både  $f_{\text{Ag}^+}$  og  $f_{\text{Cl}^-}$  nedsatt ved nærvær av f.eks.  $\text{K}^+$  og  $\text{NO}_3^-$ , ): at produktet  $c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}$  og derved oppløselig-



heten av AgCl blir noe større i KNO<sub>3</sub>-oppløsning enn i vann. Etter Popoff og Neuman gjengis en tabell som viser oppløseligheten av AgCl og av BaSO<sub>4</sub> i KNO<sub>3</sub>-oppløsninger med forskjellig konsentrasjon (tabell 1).

Tabell 1.

Konsentrasjon av KNO <sub>3</sub> -oppl. (molaritet)	Oppløselighet (Molaritet · 10 <sup>5</sup> )	
	AgCl	BaSO <sub>4</sub>
0	1.278	0,96
0.001	1.325	1.16
0.005	1.385	1.42
0.01	1.427	1.63
0,036	-	2,35

f. Donnan-likevekt.

La oss ta for oss et meget enkelt eksempel på en Donnan-likevekt. I et begerglass med NaCl-oppløsning anbringer vi en celle med halvgjennomtrengelige vegger. I cellen er det større kolloidpartikler, f.eks. protein-kolloider som vi betegner med Pr<sup>+</sup>, samt Na<sup>+</sup> og Cl<sup>-</sup>. Cellens vegger slipper lett gjennom Na<sup>+</sup> og Cl<sup>-</sup>, men ikke Pr<sup>+</sup>. Når systemet er kommet i likevekt, må disse betingelsene være oppfylt:

1. Elektroneutralitet:

$$\text{Inne i cellen: } c_{\text{Na}^+} + c_{\text{Pr}^+} = c_{\text{Cl}^-} \quad (1)$$

$$\text{Utenfor cellen: } c'_{\text{Na}^+} = c'_{\text{Cl}^-} \quad (2)$$

2. Ioneproduktet:

$$c_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = c'_{\text{Na}^+} \cdot c'_{\text{Cl}^-} \quad (3)$$

At dette ioneproduktet må være likt på begge sider av den halvgjennomtrengelige vegg er lett å forstå dersom vi hadde et mettet system. Da ville jo

$$c_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = L_{\text{NaCl}} \text{ og likeså } c'_{\text{Na}^+} \cdot c'_{\text{Cl}^-} = L_{\text{NaCl}}$$

Betingelse 2 må også være oppfylt om vi har et umettet system. La oss nå betrakte systemet ved forskjellige mengdeforhold mellom c<sub>Na<sup>+</sup></sub> og c<sub>Pr<sup>+</sup></sub>.

Tilfelle 1:  $c_{\text{Na}^+} = c_{\text{Pr}^+} = 1$  Etter (1) er da  $c_{\text{Cl}^-} = 2$

Ioneproduktet =  $1 \cdot 2 = 2$  Etter (3) er da:

$$\underline{c'_{Na^+} = c'_{Cl^-}} = \sqrt{2} = \underline{1,41}$$

Tilfelle 2:  $c_{Pr^+} > c_{Na^+} \cdot La$   $c_{Pr^+} = 1$  og  $c_{Na^+} = 0,1$

Etter (1) er da  $c_{Cl^-} = 1,1$ . Ioneprodukt =

$$0,1 \cdot 1,1 = 0,11 \quad \text{Etter (3) er da:}$$

$$\underline{c'_{Na^+} = c'_{Cl^-}} = \sqrt{0,11} = \underline{0,33}$$

Tilfelle 3:  $c_{Pr^+} < c_{Na^+} \cdot La$   $c_{Pr^+} = 1$  og  $c_{Na^+} = 10$

Etter (1) er da:  $c_{Cl^-} = 11$ . Ioneproduktet =  $10 \cdot 11 = 110$

Etter (3) er da:

$$\underline{c'_{Na^+} = c'_{Cl^-}} = \sqrt{110} = \underline{10,49}$$

Tilfelle 4:  $c_{Pr^+} = 0$  og  $c_{Na^+} = 1$

Etter (1) er da:  $c_{Cl^-} = 1$ . Ioneproduktet =  $1 \cdot 1 = 1$

Etter (3) er da:  $\underline{c'_{Na^+} = c'_{Cl^-} = 1}$

Resultatene er sammenstilt i følgende tabell.

Eksempler på Donnan-likevekter:

Tilfelle	Inne i cellen				Utenfor cellen		$c_{Na^+}/c'_{Na^+}$
	$c_{Pr^+}$	$c_{Na^+}$	$c_{Cl^-}$	$c_{Na^+} + c_{Cl^-}$	$c'_{Na^+}$	$c'_{Na^+} c'_{Cl^-}$	
I	1,0	1,0	2,0	3,0	1,41	2,82	0,707
II	1,0	0,1	1,1	1,2	0,33	0,66	0,302
III	1,0	10,0	11,0	21,0	10,49	20,98	0,954
IV	0,0	1,0	1,0	2,0	1,0	2,0	1,0

Prøv selv å finne ut hva en kan lære av denne drøfting.

Kap. 2. Ionevandring i et elektrisk felt.

a) Elektrolytisk ledningsevne.

Ved elektrisitetstransport i metalliske ledere foregår ingen kjemiske forandringer. I faget elektrokjemi skal vi bare ta for oss såkalte elektrolytiske ledere fordi elektrisitetstransport i disse også er forbundet med kjemiske forandringer. Elektrolytiske ledere er salter i fast, smeltet og oppløst tilstand, samt oppløsninger av syrer i basiske og baser i sure oppløsningsmidler. Også kolloide oppløsninger leder elektrisk strøm.

La oss tenke oss at vi vil måle den elektrolytiske ledningsevne i en elektrolytt-oppløsning. I et jamtjukt rør med en elektrode i hver ende (parallell med hverandre) er det en elektrolytt-oppløsning, f.eks. salter i vann (fig. 1).

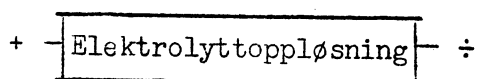


Fig. 1.

Forbindes elektrodene med polene på en likestrømkilde, vandrer kationene mot katoden og anionene mot anoden. Den

elektriske motstand mellom elektrodene uttrykkes slik:

$$(1) \quad R = \sigma \cdot \frac{l}{q}$$

hvor  $R$  = motstanden (ohm),  $l$  = avstanden mellom elektrodene (cm),  $q$  = arealet av en av de like store elektroder ( $\text{cm}^2$ ), og  $\sigma$  = spesifikk motstand, som er en karakteristisk størrelse for vedkommende elektrolyttoppløsning ved en bestemt temperatur. Måles  $R, l$  og  $q$  med h.h.v. ohm, cm og  $\text{cm}^2$ , blir benevnningen for  $\sigma$  ohm.cm. Av (1) går det fram at  $\sigma$  er motstanden i en  $1 \text{ cm}^3$  terning av elektrolyttoppløsning når elektrodene faller sammen med to motstående sideflater. Den spesifikke ledningsevne,  $\mu$ , for en elektrolyttoppløsning er den inverse verdi av den spesifikke motstand. Altså:

$$(2) \quad \mu = \frac{1}{\sigma}$$

Benevnningen for  $\mu$  blir altså  $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Ved innsetting av (2) i (1)

får vi:

$$(3) \quad \mu = \frac{l}{Rq}$$

For vanlige celler en nytter i praksis ved måling av elektrolytisk ledningsevne, regner en med den såkalte cellekonstant slik at

$$(4) \quad \mu = \frac{C_K}{R}$$

Størrelsen  $C_K$  bestemmes eksperimentelt ved å måle  $R$  med vedkommende elektrode i en elektrolyttoppløsning med kjent  $\mu$  og beregner  $C_K$  etter (4).

Prinsippet for den eksperimentelle bestemmelse av R forutsettes kjent fra fysikken. Da  $\kappa$  er temperaturavhengig, må en ved ledningsevne-målinger alltid måle og angi temperaturen som målingene er utført ved. På laboratoriet nyttes alltid termostat.

Når en elektrolytt-oppløsnings molaritet og normalitet er kjent, kan en beregne den molare ledningsevne  $\mu$  og ekvivalentledningsevnen  $\Lambda$ , idet:

$$(5) \quad \mu = \frac{\kappa \cdot 1000}{\text{konsentrasjonen som molaritet}}$$

$$(6) \quad \Lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{\text{konsentrasjonen som normalitet}}$$

Ved utregning av  $\mu$  ( $\Lambda$ ) multipliserer en  $\kappa$  med det volum (ml) som inneholder 1 mol (gramekvivalent). For enverdige elektrolytter, f.eks. NaCl, er  $\mu = \Lambda$

Ved å tenke seg ledningsevnen i det volum som inneholder 1 mol (gramekvivalent) målt i en rektangulær celle med 1 cm mellom elektrodene (fig. 2) får utregningen av  $\mu$  og  $\Lambda$  sin naturlige forklaring. I nederste venstre hjørne er det avmerket en terning på 1 cm<sup>3</sup>.

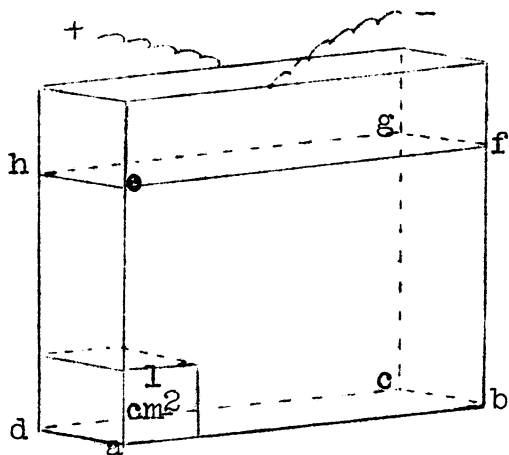


Fig. 2

I cellen er det antall ml oppløsning<sup>1)</sup> som inneholder 1 mol (gramekvivalent).

Når flaten abcd er horisontal, er ledningsevnen proporsjonal med arealet av flaten abfe som er lik:

$$\frac{V}{n} \cdot 1000 \text{ cm}^2, \text{ hvor } V = \text{antall liter}$$

og  $\frac{V}{n} = \text{antall liter pr. mol (gramekvivalent)}$

ekvivalent).

Ledningsevnen i terningen er lik:  $\kappa$ . Den totale ledningsevne er da:

$$\kappa \cdot \frac{V}{n} \cdot 1000 = \frac{\kappa \cdot 1000}{\frac{n}{V}} \quad \text{Jfr. likning (5) og (6).}$$

1) Oppløsningens overflate er i planet efgh

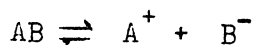
Tabell 2. Ledningsevnenes avhengighet av konsentrasjonen  
(vandig oppløsning ved 18°C).

Elektrolytt	Molaritet	$\kappa_{18}$	$\Lambda_{18}$
KCl	1	0,09822	98,22
	0,1	0,01120	112,0
	0,01	0,001224	122,4
	0,001	0,0001273	127,3
HCl	1	0,301	301
	0,1	0,0351	351
	0,01	0,00370	370
	0,001	0,000377	377
CH <sub>3</sub> COOH	1	0,00132	1,32
	0,1	0,000460	4,60
	0,01	0,000143	14,3
	0,001	0,000041	41

For sterke elektrolytter som f.eks. KCl og HCl, endres  $\Lambda$  bare noen prosent innen et ganske stort konsentrasjonsintervall. Noe helt annet finner en for svake elektrolytter, som f.eks. CH<sub>3</sub>COOH. Hva er grunnen til at  $\Lambda$  varierer med konsentrasjonen? En kan si at det skyldes to årsaker

a) En viss mengde av en elektrolytt har mindre dissosiasjonsgrad jo mindre mengde oppløsningsmiddel den befinner seg i (jfr. Ostwalds fortynningslov). Dette gjelder både for sterke og svake elektrolytter, men mest for de svake elektrolytter. b) Det bidrar et enkelt ion yter for elektrisitetstransporten er ikke uavhengig av de andre ioner rundt det. Ioner øver tiltrekning eller frastøtning på hverandre, og vil av den grunn virke gjensidig på hverandre under ionebevegelser i et elektrisk felt. Denne gjensidige virkning mellom ionene. blir mer utpreget jo større konsentrasjonen er.

La oss betrakte en svak elektrolytt som innstiller likevekta:



Hvordan går det med  $\Lambda$  ved økende fortynning? La oss forutsette at konsentrasjonen er så liten at vi kan si at den gjensidige ionepåvirkning spiller liten rolle. Setter vi den helt ut av betraktning, er  $\kappa$  proporsjonal med ionekonsentrasjonen. Altså:

$$(7) \quad \Lambda = K \cdot \alpha \cdot c$$

hvor:

$K$  = proporsjonalitetsfaktor,  $\alpha$  = dissosiasjonsgraden og  $c$  = molar konsentrasjon. Dessuten har en:

$$(8) \quad \Lambda = \frac{\Lambda}{c} \cdot 1000 = \alpha \cdot K'$$

Ved minkende konsentrasjon går  $\alpha$  mot 1 (jfr. Ostwalds fortynningslov) og  $\Lambda$  går mot sin maksimalverdi  $\Lambda_0 = K'$ . Ved innsetning i (8) får en:

$$(9) \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

Dette muliggjør en bestemmelse av  $\alpha$  ved ledningsevne måling når  $\Lambda_0$  er kjent. Ved innsetning av (9) i uttrykket for Ostwalds fortynningslov for en 1-verdig binær elektrolytt, får vi:

$$(10) \quad \frac{(\Lambda/\Lambda_0)^2 \cdot c}{1 - \Lambda/\Lambda_0} = \frac{\Lambda^2 \cdot c}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)} = K_c$$

Ved å måle  $\Lambda$  for en rekke forskjellige verdier av  $c$  kan en beregne begge konstantene  $\Lambda_0$  og  $K_c$ . Likning (10) er godt anvendbar på svake elektrolytter, men ikke på sterke.

La oss igjen betrakte uttrykket:

$$(11) \quad \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = K_c$$

Når  $c \rightarrow 0$ , går  $\alpha \rightarrow 1$ . Ved tilstrekkelig lav verdi av  $c$ , tillater vi oss å sette  $\alpha^2 = 1$ , og får:

$$(12) \quad 1 - \alpha = \frac{c}{K_c} \quad \text{eller} \quad \alpha = -\frac{1}{K_c} \cdot c + 1$$

): at under disse forutsetninger varierer  $\alpha$  tilnærmet lineært med  $c$ .

Når  $c$  er forholdsvis stor eller  $K_c$  meget liten, må  $\alpha$  også være meget liten.

Når  $\alpha \ll 1$ , er  $1 - \alpha$  i (11) tilnærmet lik 1, og:

$$(13) \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_c}{c}}$$

I tabell 3 er  $\alpha$  beregnet etter (9),  $K_c$  etter (11) og (13), og  $K_a$  etter:

$$(14) \quad \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{c_{AB}} = \frac{f_{A^+} \cdot c_{A^+} \cdot f_{B^-} \cdot c_{B^-}}{c_{AB}} = K_c \cdot f_{A^+} \cdot f_{B^-} = K_a$$

og etter Kap. 1c (6).

Tabell 3. Dissosiasjon av  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i vandig oppløsning ved  $25^\circ\text{C}$ , beregnet etter ledningsevne målinger.

c Mol/liter	$\Lambda$	$\alpha$	$K_c$ etter (11)	$K_c$ etter (13)	$K_a$ etter (14)
0,000028014	210,32	0,539	$1.768 \cdot 10^{-5}$	$0,81 \cdot 10^{-5}$	$1,752 \cdot 10^{-5}$
0,00011135	127,7	0,328	1,779	1,20	1,754
0,00015321	112,0	0,288	1,778	1,27	1,750
0,00021844	96,47	0,248	1,781	1,34	1,751
0,00102831	48,13	0,124	1,797	1,58	1,751
0,00136340	42,22	0,109	1,803	1,61	1,753
0,0024140	32,21	0,083	1,809	1,66	1,750
0,00344065	27,19	0,070	1,814	1,69	1,750
0,0059115	20,96	0,054	1,823	1,72	1,749
0,0098421	16,37	0,042	1,832	1,72	1,747
0,05000	7,36	0,019	1,849	1,81	1,721
0,1000	5,20	0,0135	1,846	1,82	1,695

Da likning (13) bare gjelder for  $\alpha \ll 1$ , er det rimelig at tallene i nest siste kolonne bare ved høyere konsentrasjoner stemmer ganske bra med de tilsvarende tall i kolonnen foran.  $K_a$  er praktisk talt konstant innen et stort konsentrasjonsintervall, men ved de høyeste konsentrasjoner avtar den noe. Vi kan i denne sammenheng huske på at likning (6) i Kap.1 c) bare gjelder ved lave konsentrasjoner.

b) Den uavhengige ionevandring.

En elektrolytt-oppløsnings ledningsevne setter seg sammen av kationenes og anionenes andel. I sterkt fortynnede oppløsninger, hvor de enkelte ioner ikke har merkbar innflytelse på hverandre, er ledningsevnebidraget for et ion uavhengig av de andre ioner som måtte forekomme i oppløsningen, så lenge konsentrasjonen og ionenes verdighet blir den samme. Betegner vi ledningsevneandelen for et ioneslag med  $u$ , har vi f.eks. for NaCl og KCl ved de samme konsentrasjoner:

$$(1) \quad \Lambda_{\text{NaCl}} = u_{\text{Na}^+} + u_{\text{Cl}^-}$$

$$(2) \quad \Lambda_{\text{KCl}} = u_{\text{K}^+} + u_{\text{Cl}^-}$$

I tilstrekkelig fortynnede oppløsninger gjelder:

$$(3) \quad \Lambda_{\text{NaCl}} - \Lambda_{\text{KCl}} = u_{\text{Na}^+} - u_{\text{K}^+}$$

Likeså under de samme forutsetninger:

$$(4) \quad \Lambda_{\text{NaJO}_3} - \Lambda_{\text{KJO}_3} = u_{\text{Na}^+} - u_{\text{K}^+}$$

Denne lovmessighet kalles Kohlrausch's lov.

Tabell 4. Differensen mellom  $\Lambda$  for salter i vandig oppløsning ved 18°C.

c (Mol/liter)	KCl - NaCl	KNO <sub>3</sub> - NaNO <sub>3</sub>	KJO <sub>3</sub> - NaJO <sub>3</sub>
0	21,11	21,17	21,07
0,0001	20,97	20,95	20,95
0,001	20,85	20,80	20,85
0,01	20,48	20,03	20,36
0,1	20,01	17,55	19,12

c) Overføringstall og ionebevegelighet.

La oss igjen betrakte elektrisitetstransporten i elektrolyttoppløsningen av AB og la  $A^+$  vandre mot katoden med en middel-hastighet  $v_{A^+}$  og  $B^-$  mot anoden med en middel-hastighet  $v_{B^-}$ . Den av hvert ioneslag transporterte elektrisitetsmengde er proporsjonal med middelhastigheten for vedkommende ioneslags ioner. Altså:

(5) Ioneslaget  $A^+$   $\frac{S}{Q}$  andel av elektrisitetstransporten

$$n_{A^+} = \frac{v_{A^+}}{v_{A^+} + v_{B^-}} = \frac{u_{A^+}}{u_{A^+} + u_{B^-}}$$

(6) Ioneslaget  $B^-$   $\frac{S}{Q}$  andel av elektrisitetstransporten

$$n_{B^-} = \frac{v_{B^-}}{v_{A^+} + v_{B^-}} = \frac{u_{B^-}}{u_{A^+} + u_{B^-}}$$

$u$  kalles ionebevegeligheten for vedkommende ioneslag.

$n_{A^+}$  kalles overføringstallet for ioneslaget  $A^+$

$n_{B^-}$  " " " "  $B^-$

En har fysikalsk-kjemiske metoder for bestemmelse av overføringstall.

I tabell 5 er gjengitt eksempler på noen overføringstall.



Tabell 5. Kationoverføringstall for vandige oppløsninger.

Elektrolytt	t °C	Konsentrasjon		
		0,01 mol/liter	0,1 mol/liter	0,5 mol/liter
NaCl	0	0,387	0,385	-
	18	0,397	0,390	0,382
	96	-	0,442	-
KCl	25	0,496	0,495	0,492
HCl	18	0,832	0,840	
NaOH	25	0,203	0,183	0,169
BaCl <sub>2</sub>	25	0,437	0,416	0,379

Når et salts kationer og anioner har samme vandringshastighet, har de også samme overføringstall, nemlig 0,5. Ved temperaturstigning går et salts kation- og anionoverføringstall mot 0,5. Når ekvivalentledningsevne og overføringstall er bestemt, kan en beregne ionebevegeligheten, idet:

$$(7) \quad u_{A^+} = n_{A^+} \cdot (u_{A^+} + u_{B^-}) = n_{A^+} \cdot \Lambda_{AB} \quad (\text{Etter (5)})$$

$$(8) \quad u_{B^-} = n_{B^-} \cdot (u_{A^+} + u_{B^-}) = n_{B^-} \cdot \Lambda_{AB} \quad (\text{Etter (6)})$$

Ved i (7) og (8) å sette inn  $\Lambda_0$  for AB, får en bevegeligheten for A<sup>+</sup> og B<sup>-</sup> ved "uendelig fortynning".

Tabell 6. Ionebevegelighet for noen ioneslag ved "uendelig fortynning" i vandig oppløsning ved 18°C.

Kationer		Anioner	
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	315	OH <sup>-</sup>	174
Li <sup>+</sup>	33,0	F <sup>-</sup>	46,7
Na <sup>+</sup>	43,2	Cl <sup>-</sup>	65,5
K <sup>+</sup>	64,4	Br <sup>-</sup>	67,6
Cs <sup>+</sup>	68	J <sup>-</sup>	66,1
Ag <sup>+</sup>	54,0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61,9
$\frac{1}{2}$ Mg <sup>++</sup>	45,5	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55,0
$\frac{1}{2}$ Ca <sup>++</sup>	51,5	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	68,0
$\frac{1}{2}$ Ba <sup>++</sup>	55	Pikrat <sup>-</sup>	25,3

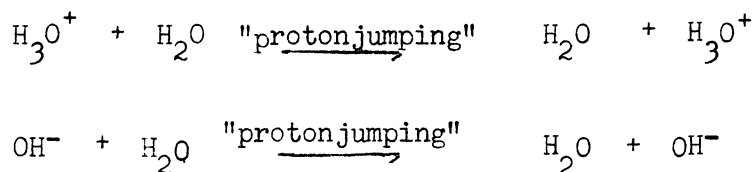
Jo høyere bevegelighet, jo raskere vandrer vedkommende ion under ellers like forhold i et elektrisk felt.

Av tabell 6 ser en at  $\text{H}_3\text{O}^+$  og  $\text{OH}^-$  inntar en særstilling. Dette har betydning ved konduktometrisk syre/base-titrering. I rekken  $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$  øker ioneradien, men helt motsatt av det vi skulle vente, stiger ionebevegelsen fra  $\text{Li}^+$  til  $\text{Cs}^+$ . Det samme er tilfelle i rekken  $\text{Mg}^{++} - \text{Ba}^{++}$ . Ved å huske på at det er hydratiserte ioner det dreier seg om, får de eksperimentelle data sin naturlige forklaring (Se tabell 7).

Tabell 7. Ioneradien for ikke-hydratiserte og hydratiserte ioner i Å.

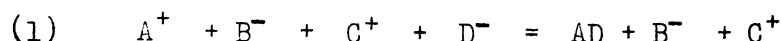
	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Mg}^{++}$	$\text{Ca}^{++}$	$\text{Sr}^{++}$	$\text{Ba}^{++}$
Ikke-hydratiserte	0,61	0,96	1,33	1,48	1,65	0,65	0,99	1,13	1,35
Hydratiserte	3,09	2,56	1,98	1,8	1,8	5,2	4,8	4,8	4,4

Hvordan kan det henge sammen at  $\text{H}_3\text{O}^+$  har mange ganger so stor ionebevegelse som  $\text{Na}^+$  tiltross for at disse ioner er noenlunde like store? Det samme spørsmål kan en stille ved sammenlikning av  $\text{OH}^-$  og  $\text{F}^-$ . Forklaringen er at i tillegg til den normale vandring av ionene  $\text{H}_3\text{O}^+$  og  $\text{OH}^-$  har vi en "jumping" av protoner, noe som kan formuleres slik:



d) Konduktometrisk titrering.

Ved konduktometrisk titrering måler en den elektrolytiske ledningsevne under tilsetning av titer. Endringen av den elektrolytiske ledningsevne rundt ekvivalentpunktet ligger til grunn for bestemmelse av dette. La en elektrolytt-oppløsning inneholde ioneslagene  $\text{A}^+$  og  $\text{B}^-$ , og la oss sette oss som mål å bestemme  $\text{A}^+$  kvantitativt. La oss titrere med en oppløsning av elektrolytten CD som inneholder ionene  $\text{C}^+$  og  $\text{D}^-$ . La oss forutsette at  $\text{A}^+$  og  $\text{D}^-$  kombineres til et tungt oppløselig eller lite dissosiert stoff AD. Prosessen kan uttrykkes slik:



Ledningsevnen vil - alt etter de tilstedeværende ioners bevegelse - avta, holde seg konstant eller øke inntil en når ekvivalentpunktet. Ved videre tilsetning av titer stiger ledningsevnen, eventuelt raskere.

Ved titrering av sterk syre med sterk base (eller omvendt) får ledningsevnekurven et forløp som dette:

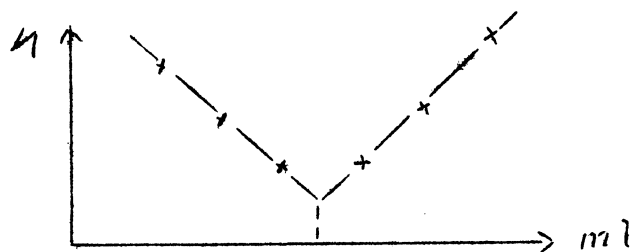


Fig. 3.

Av den grafiske fremstilling kan forbruket av titer bestemmes.

e) Elektroforese.

Elektroforese (el. kataforese) er vandring av kolloidpartikler i et elektrisk felt. For kolloide oppløsningers stabilitet er i alminnelighet kolloidpartiklernes elektriske ladning en avgjørende faktor. Den såkalte elektroforetiske vandringshastighet angir kolloidpartiklers hastighet i  $\mu$ /sek i et elektrisk felt med feltstyrke 1 volt/cm. Vandringshastighet blir i alminnelighet målt mikroskopisk. For kolloidpartikler  $< ca. 2000 \text{ \AA}$  må en bruke mørkefelt (ultramikroskop). Vandringshastigheten foregår i spesielle celler, rektangulære eller sylindriske. P.g.a. elektroosmose (se senere), vil partiklene i de fleste steder i cellen vandre i en væske som selv er i bevegelse. På et vilkårlig sted i cellen er den observerte vandringshastighet ( $v_{\text{obs}}$ ) en sum av den virkelige elektroforetiske vandringshastighet ( $v_{\text{e.f.}}$ ) og den elektroosmotiske ( $v_{\text{e.o.}}$ )

Altså:

$$(1) \quad v_{\text{obs.}} = v_{\text{e.f.}} + v_{\text{e.o.}}$$

La oss betrakte elektroforese i en lukket sylindrisk celle, hvor en del av ytterflaten er planslipt (fig. 4). Da cellen er forutsatt lukket, beveger

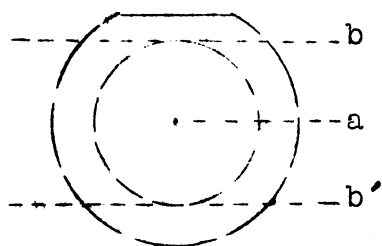


Fig. 4.

kolloidoppløsningen seg som helhet ikke, men det er strømninger i den som følge av elektroosmosen. Midt i cellen går det en strøm i én retning og langs veggene en strøm i motsatt retning. En kan matematisk beregne at i en mellomliggende konsentrisk cylinderflate med radius  $\frac{1}{2}\sqrt{2}$  ganger rørets indre radius, er  $v_{\text{e.o.}} = 0$  p.g.a. tilgrensende motsatt rettede strømmer. Ved mikroskopisk

betraktning (den planslippede flate mot objektivet) fokuserer en i planet b eller b' i fig. 4 hvor  $ab = ab' =$  nevnte sylinderflates radius. Den i dette nivå observerte vandringshastighet er den søkte elektroforetiske vandringshastighet så sant feltstyrke er 1 volt/cm. Er feltstyrken ikke 1 volt/cm, kan en etter å ha målt den, foreta en omregning. Jo større den elektroforetiske vandringshastighet for kolloidpartikler er, jo stabilere er vedkommende kolloidoppløsning.

Med kjennskap til den elektroforetiske vandringshastighet for kolloidpartikler, kan en beregne deres såkalte zeta-potensial etter formelen:

$$(2) \quad \text{Zeta-potensialet} = \frac{K \cdot \pi \cdot \eta}{D \cdot E} \cdot v \cdot 300^2 \text{ volt}$$

hvor:

K = faktor (For kuleformede partikler er K = 6)

$\eta$  = dispersjonsmidlets viskositetskoeffisient

D = " " - dielektrisitetskonstant

E = feltstyrken (volt/cm), v = vandringshastighet (cm/sek).

Zeta-potensialet, som kan sies å være et mål for kolloiders stabilitet, er mye omtalt i kolloidkjemisk litteratur. Det er ofte iaktatt god overensstemmelse mellom zeta-potensialet og den såkalte fnokkingsverdi. Fnokkingsverdien kan defineres som antall millimol av en elektrolytt som tilsettes pr. liter kolloidoppløsning for etter en viss tid å kunne observere begynnelsen til utfnokking. I tabell 8 er noen salters fnokkingsverdier sammenliknet med de samme salters evne til å nedsette zeta-potensialet.

Tabell 8. (Etter H. Freundlich).

Elektrolytt	Fnokkingsverdi for $As_2S_3$ -sol (neg.kolloider) (millimol/liter)	Konsentrasjon av salt (millimol/liter) som frambringer samme senkning av zeta-potensialet.
NaCl	60	40
ZnCl <sub>2</sub>	0,66	0,40
InCl <sub>3</sub>	0,15	0,083
ThCl <sub>4</sub>	0,08	0,033

f) Elektroosmose.

Kolloidpartikler er omgitt med en "sky" av ioner med motsatt elektrisk ladning. I et elektrisk felt blir disse ioner påvirket av en kraft som er motsatt rettet i forhold til den kraft som får selve kolloidpartiklene til å vandre. Holdes selve kolloidpartiklene fast, gir ionenes bevegelse seg til kjenne ved strømninger i dispersjonsmidlet. F.eks. vil hydratiserte ioner vandre og dra vann med seg. Leirkolloider er negative. Stikkes to elektroder forbundet med en tilstrekkelig sterk likestrømskilde ned i fuktig leire, samler det seg vann rundt katoden. Denne vandring av dispersjonsmiddel gjennom et kolloid system kalles elektroosmose.

g) Elektrodialyse.

La oss betrakte et kar som er delt i tre rom ved hjelp av to halvgjennomtrengelige vegger (fig. 5).

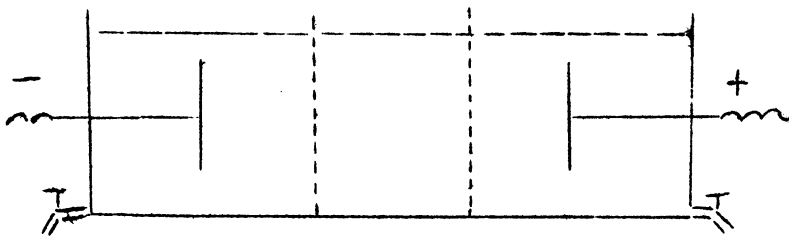


Fig. 5.

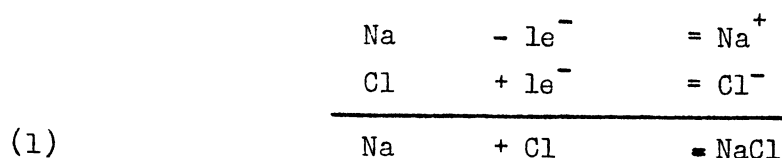
I midtkammeret har vi en kolloidoppløsning, mens det i sidekamrene er dest. vann. Tilkobles elektrodene en likestrømskilde, vandrer ionene mot elektrodene, gjennom de halvgjennom-

trengelige vegger og ut i sidekamrene. De kolloide partikler går ikke gjennom de halvgjennomtrengelige vegger, men forblir i midtkammeret. Ved å tappe av prøver fra oppløsningene i sidekamrene og analysere dem, kan en finne ut hvilke ioner som har vandret ut av kolloidoppløsningen.

Kap. 3. Red/oks-prosesser.

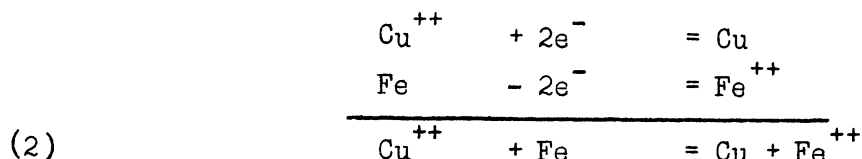
a) Oppstilling av red/oks-likninger.

Ved en rekke kjemiske reaksjoner skjer det en forflytning av elektroner, idet ett eller flere elektroner går over fra et atom eller en atomgruppe til et annet atom eller atomgruppe. Når f.eks. Na kommer sammen med Cl, springer ett elektron over fra et natrium-atom til et kloratom. Dette kan skrives slik:



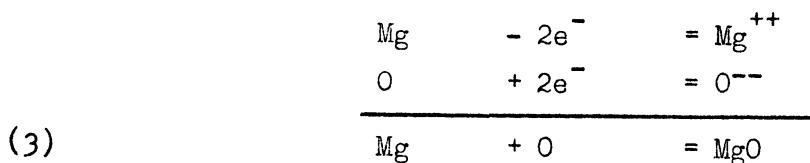
De dannede ioner vil plasere seg i et ionegitter. Den drivende kraft i reaksjonen er at begge atomartene streber etter å få edelgasskonfigurasjon.

Slipper vi en spiker opp i en  $\text{CuSO}_4$ -oppløsning, får den snart et rødt belegg av metallisk kobber. Kobberioner har mistet sin ladning og slått seg ned på spikeren som metallisk kobber. Samtidig har noe av spikeren gått i oppløsning som to-verdige jernioner. Vi kan uttrykke reaksjonen slik:



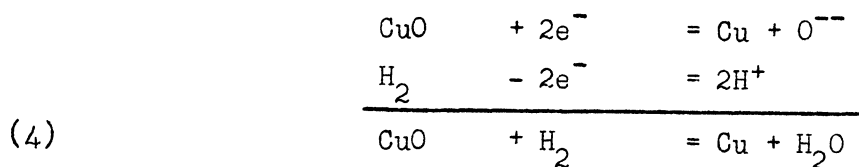
Her har det foregått et elektronsprang fra Fe til  $\text{Cu}^{++}$ .

Ved reaksjon mellom magnesium og oxygen (når magnesium brenner) tar et oxygenatom opp to elektroner fra et magnesiumatom:



Tidligere forstod vi ved en oksydasjon en reaksjon som foregår under opptak av oxygen, og ved en reduksjon en reaksjon hvor et stoff mister oxygen. Det siste eksemplet er en oksydasjon etter denne definisjonen. Oxygen har tatt opp elektroner. Nå er det en mengde andre stoffer som har samme egenskap som oxygen til å ta til seg elektroner fra andre stoffer. Det er derfor naturlig å betrakte alle stoffer med denne egenskap som oksydasjonsmidler. Vi må da også utvide hele oksydasjonsbegrepet. At et stoff blir oksydert vil si at det mister elektroner. Et oksydasjonsmiddel er et stoff som kan oppta elektroner.

Hydrogen kan nyttes til reduksjon av  $\text{CuO}$ . La oss uttrykke det slik:

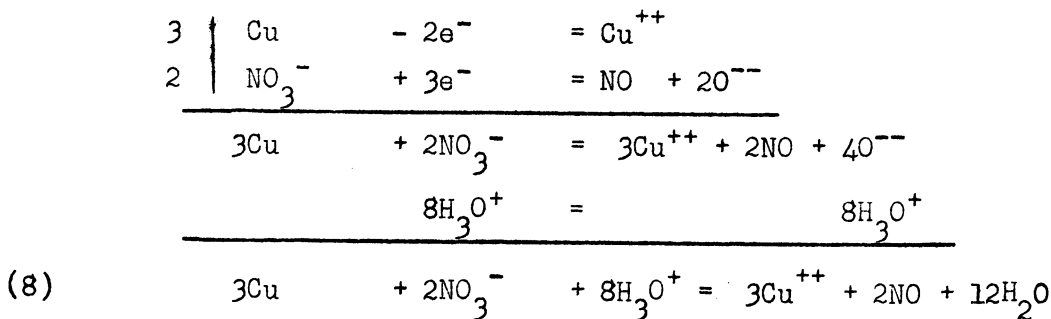
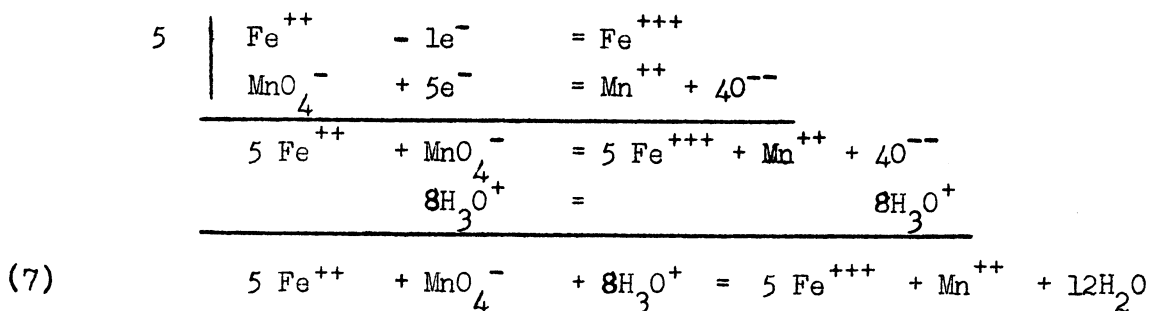
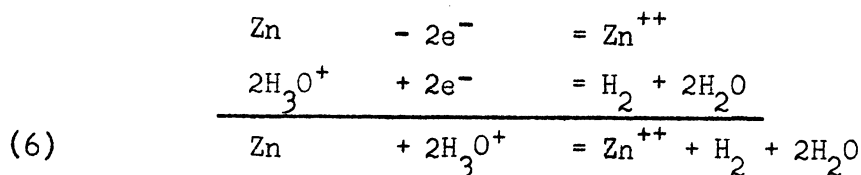
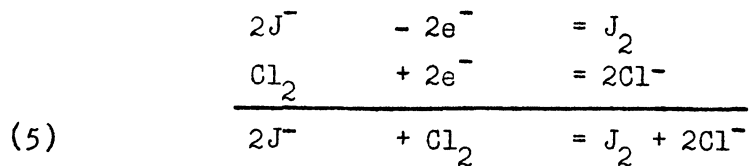


Ved denne reaksjon har hydrogen avgitt elektroner. Nå fins det en rekke andre stoffer som kan avgi elektroner. Etter den nye definisjonen på et reduksjonsmiddel betrakter vi alle stoffer som kan avgi elektroner som reduksjonsmidler. At et stoff reduseres vil si at det tilføres elektroner.

Etter dette skjønner vi at en oksydasjon alltid foregår samtidig med en reduksjon. De to prosesser, oksydasjon og reduksjon, er uløselig knyttet

til hverandre. Vi kaller slike reaksjoner red/oks-prosesser.

La oss ta noen flere eksempler på oppstilling av likninger for red/oks-prosesser, såkalte red/oks-likninger:



I en red/oks-likning må antall atomer av hvert slag være likt på begge sider av likhetstegnet. Det samme gjelder summen av ladningene. Enhver kjemisk likning må uttrykke en reaksjon som virkelig kan foregå. Det er ingen vanskelighet å sette opp likninger for prosesser som umulig kan foregå. Beviset for en liknings riktighet er at den ved eksperimenter viser seg å gi et kvalitativt og kvantitativt riktig uttrykk for den reaksjon som under gitte forsøksbetingelser finner sted.

For å lære gangen ved oppstilling av red/oks-likninger, skal vi ta for oss reaksjonen mellom  $\text{Fe}^{++}$  og  $\text{MnO}_4^-$  i svovelsur oppløsning (Se likning (7)). Vi går ut fra  $\text{Fe}^{++}$  og  $\text{MnO}_4^-$ , vi får  $\text{Fe}^{+++}$  og  $\text{Mn}^{++}$ . Vi setter opp

likningene for oksydasjonsprosessen og reduksjonsprosessen for seg. Vi sørger for at antall atomer av hvert slag er likt på begge sider. Ved å trekke fra  $1e^-$  fra  $Fe^{++}$  får vi  $Fe^{+++}$ . Ved at  $MnO_4^-$  tar opp 5 elektroner, får vi  $Mn^{++}$  og  $4O^{--}$ . Vi eliminerer så elektronene ved å multiplisere alle ledd i første likning med 5 og addere likningene. Ved eksperimenter viser det seg at reaksjonen krever surt miljø. De 4 oxygenioner på høyre side av likhetstegnet binder da 8 protoner og danner vann. Vi legger derfor til  $8H_3O^+$  på hver side, og får likning (7). Vi må ha helt klart for oss at både ved denne red/oks-prosess og ved andre kan det være tildels kompliserte mellomtrinn i reaksjonen, som ikke kommer til uttrykk i vår skjematiske framgangsmåte ved oppstilling av red/oks-likninger.

For oppstilling av red/oks-likninger har det vist seg nyttig å regne med begrepet oksydasjonstrinn. La oss betrakte oksydasjonsmidlet  $KMnO_4$ . I vandig oppløsning dissosierer det i  $K^+$  og  $MnO_4^-$ . Ved de red/oks-prosesser hvor vi nytter  $KMnO_4$  er det bare  $MnO_4^-$  som deltar i reaksjonen. I surt miljø reduseres det til  $Mn^{++}$ , i nøytralt og svakt alkalisk miljø til  $MnO_2$ . Mangan har forskjellig verdighet i  $MnO_4^-$ ,  $MnO_2$  og  $Mn^{++}$ . Verdigheten av mangan i  $MnO_4^-$  finner vi på følgende måte: Oxygen har verdigheten  $\div 2$ . Fire oxygenatomer i  $MnO_4^-$  representerer  $4 \cdot (\div 2) = 8(\div)$ -ladninger. Da  $MnO_4^-$  utad har en negativ ladning, må manganet ha nøytralisert 7 av de 8 negative ladninger. Mangan i  $MnO_4^-$  har verdigheten  $+7$ . Denne måten å regne med verdighet finner bare anvendelse for beregning av koeffisientene i red/oks-likninger. Det eksisterer ikke manganioner med 7 positive ladninger. Vi har derfor også et spesielt navn for denne slags verdighet. Vi sier at mangan i  $MnO_4^-$  har oksydasjonstrinn  $+7$  og kan skrive det slik  $MnO_4^{(7)-}$ . I  $MnO_2$  har mangan oksydasjonstrinn  $+4$ . Når mangan opptrer som  $Mn^{++}$ , kan vi si at det har oksydasjonstrinn  $+2$ . I metallisk mangan er oksydasjonstrinnet 0.

Nytten av å regne med oksydasjonstrinn for oppstilling av red/oks-likninger tør framgå av likning (7). Antall elektroner oksydasjonsmidlet  $MnO_4^-$  tar opp er lik spranget i oksydasjonstrinn  $(+7 - (+2)) = 5$ .

b) Ekvivalentvekt og normalitet for reduksjons- og oksydasjonsmidler.

Verdigheten av et oksydasjons- eller reduksjonsmiddel avhenger av den reaksjon det deltar i. Ved en red/oks-prosess i surt miljø er  $KMnO_4$  5-verdig som oksydasjonsmiddel, fordi ett ion  $MnO_4^-$  kan ta opp 5 elektroner og følgelig ett grammolekyl  $KMnO_4$  5 N elektroner.  $N = \text{Avogadros tall} = 6,022 \cdot 10^{23}$ . I nøytralt eller svakt basisk miljø er  $KMnO_4$  3-verdig som oksydasjonsmiddel.  $FeSO_4$  er 1-verdig som reduksjonsmiddel, fordi



et ion  $\text{Fe}^{++}$  kan avgi et elektron og følgelig et grammolekyl  $\text{FeSO}_4$  N elektroner.

Slike mengder av et oksydasjonsmiddel og et reduksjonsmiddel som opptar, h.h.v. avgir samme antall elektroner, sier vi er ekvivalente. I likning (7) er et permanganation ekvivalent med 5 jern (II)-ioner. Av det følger at ett grammolekyl  $\text{KMnO}_4$  er ekvivalent med 5 grammolekyler  $\text{FeSO}_4$ , eller  $1/5$  grammolekyl  $\text{KMnO}_4$  er ekvivalent med ett grammolekyl  $\text{FeSO}_4$ .

Vi definerer ekvivalentvekt for et oksydasjons- eller reduksjonsmiddel som formelvekt dividert med verdighet:

$$\text{Ekvivalentvekt} = \frac{\text{Formelvekt}}{\text{Verdighet}}$$

Ekvivalentvekt med benevning gram kalles grammekvivalent. En grammekvivalent av et oksydasjonsmiddel kan oppta N elektroner. En grammekvivalent av et reduksjonsmiddel kan avgi N elektroner.

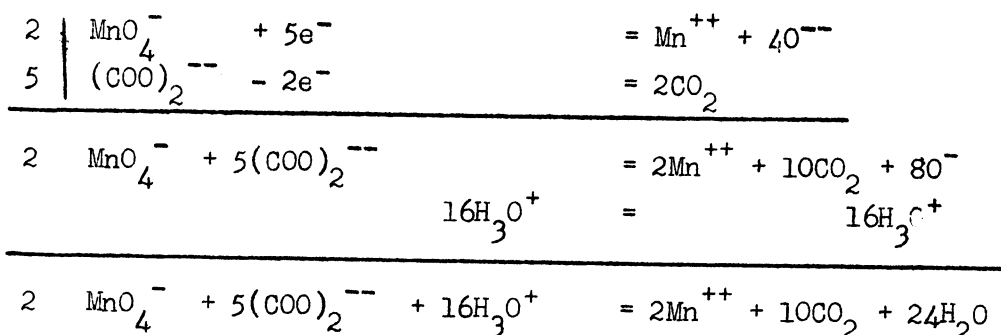
En oppløsning er 1-normal som oksydasjonsmiddel eller som reduksjonsmiddel når den inneholder 1 grammekvivalent pr. liter oppløsning.

### c) Red/oks-titreringer.

#### Manganometri.

Ved manganometri nytter vi  $\text{KMnO}_4$  som oksydasjonsmiddel i svovelsurt miljø. Molekylvekt for  $\text{KMnO}_4$  er 158. Da  $\text{KMnO}_4$  er 5-verdig som oksydasjonsmiddel, er 1 grammekvivalent =  $(158:5)$  gram = 31,6 gram. 1 liter n/10  $\text{KMnO}_4$  inneholder teoretisk 3,16 gram. Vi kan imidlertid ikke beregne normaliteten etter en nøyaktig avveid mengde. Hvorfor? Når vi skal lage 1 liter n/10  $\text{KMnO}_4$ , veier vi av ca. 3,2 gram  $\text{KMnO}_4$  som vi løser opp i 1 liter dest. vann. Oppløsningen holder vi litt under kokepunktet ca. 1 time hvorved eventuelle reduserende stoffer i oppløsningen oksyderes under samtidig dannelse av  $\text{MnO}_2$  som filtreres fra med et glassfilter. Normaliteten holder seg nå konstant (så sant oppløsningen oppbevares riktig) og kan innstilles med kjemisk rent  $(\text{COO})_2\text{Na}_2$ . Vi veier av a gram  $(\text{COO})_2\text{Na}_2$ , løser opp i vann og tilsetter en passende mengde  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Vi varmer opp og titrerer med n/10  $\text{KMnO}_4$  med faktor = f.

Reaksjonslikning:



Inntil ekvivalentpunktet er nådd, avfarges  $\text{KMnO}_4$ -oppløsningen ettersom den kommer ned i  $(\text{COO})_2\text{Na}_2$ -oppløsningen. Når antall gramkvivalenter forbrukt  $\text{KMnO}_4 =$  antall gramkvivalenter avveid  $(\text{COO})_2\text{Na}_2$ , vil neste dråpe titer gi oppløsningen en såvidt synlig rødfarge som holder seg. Vi leser av forbruket = b ml. Vi har da:

$$\frac{0,1 \cdot f \cdot b}{1000} = \frac{a}{67,005}$$

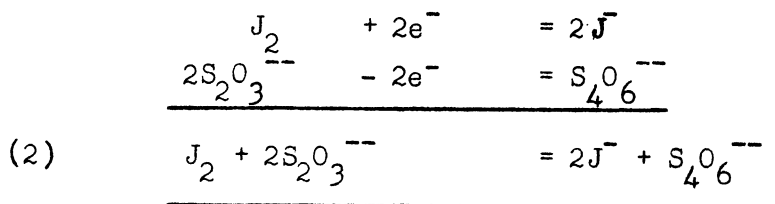
Herav beregnes f. Er f = 1.016, er normaliteten 0,1016. Denne  $\text{KMnO}_4$ -oppløsningen kan vi f.eks. nytte til å bestemme innholdet av  $\text{Fe}^{++}$  i en  $\text{FeSO}_4$ -oppløsning. La 50 ml  $\text{FeSO}_4$ -oppløsning i svovelsurt miljø ha et forbruk på 45,2 ml 0,1016 n  $\text{KMnO}_4$ . Da er:

$$\text{g Fe/liter} = \frac{0,1016 \cdot 45,2 \cdot 55,85 \cdot 20}{1000}$$


---

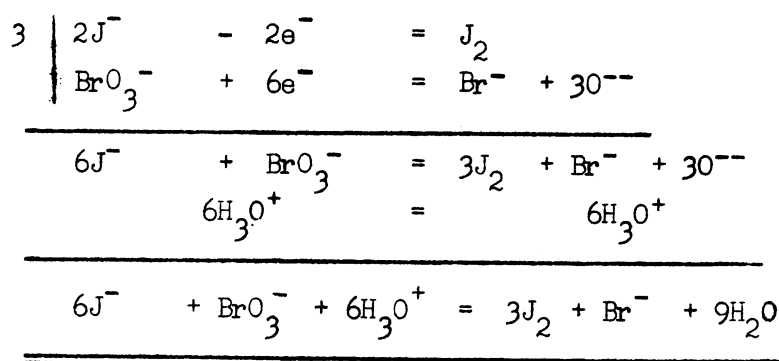
#### Jodometri.

Jodometrien er basert på det frie jods oksyderende evne eller på jodioners reduserende evne. Selv svært små mengder fritt jod farger stivelse blå. Dette muliggjør en nøyaktig bestemmelse av <sup>når</sup> den siste rest av en oppløsnings frie jod går over til jodioner. Oppløsninger av stoffer som kan redusere fritt jod kan direkte titreres med en jodoppløsning med kjent normalitet. Også stoffer som kan oksydere  $\text{J}^-$  til  $\text{J}_2$ , kan bestemmes kvantitativt jodometrisk. En nytter da  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  som kan redusere  $\text{J}_2$  til  $\text{J}^-$  etter likningen:



Prinsippet er da at en avmålt mengde (ofte fra en oppløsning) av stoffet som skal bestemmes oksyderer en ekvivalent mengde  $\text{J}^-$  til  $\text{J}_2$ , som igjen reduseres av en ekvivalent mengde  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Når antall gramkvivalenter forbrukt  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  er kjent, er dette lik antall gramkvivalenter av stoffet som skal bestemmes. Når dets ekvivalentvekt er kjent, kan en beregne antall gram av det søkte stoff i den avmålte prøve.

Samme prinsipp kan nyttes ved innstilling av n/10  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . En kan da f.eks. veie av a gram kjemisk rent  $\text{KBrO}_3$  som i saltsurt miljø oksyderer  $\text{J}^-$  i en KJ-oppløsning til  $\text{J}_2$  etter likningen:



Her er  $\text{KBrO}_3$  6-verdig som oksydasjonsmiddel. 1 gramekvivalent  $\text{KBrO}_3 = 1/6$  grammolekyl  $\text{KBrO}_3 = 27,835 \text{ gKBrO}_3$ . La oss på forhånd ha laget  $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  med faktor = f. Vi titrerer det dannede frie jod med  $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  til svak gulffarge. Vi tilsetter så stivelse og titrerer videre meget forsiktig til blåfargen forsvinner. La forbruket være b ml. Vi har da:

$$\frac{0,1 \cdot f \cdot b}{1000} = \frac{a}{27,835}$$

Herav beregnes f.

Vi har også andre typer red/oks-titreringer. Interesserte henvises til lærebøker i kvantitativ analyse.

d) Metallenes spenningsrekke.

La oss stikke en metallstav Me ned i en oppløsning som inneholder  $\text{Me}^{n+}$ . Ionene vil kunne gå inntil staven og ta opp n elektroner. På den annen side kan  $\text{Me}^{n+}$  forlate staven og gå ut i oppløsningen. Det vil oppstå en potensialforskjell mellom staven og den omgivende oppløsning. Etter Nernst er denne potensialforskjell:

$$(1) \quad E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln c_{\text{Me}^{n+}}$$

$$E_0 = E \text{ når } c_{\text{Me}^{n+}} = 1$$

R = den universelle gasskonstant (8,313 joule/grad.mol)

T = abs. temp.

n = antall elektroner som et ion  $\text{Me}^{n+}$  kan oppta

F = ladning pr. gramion (96500 coulomb)

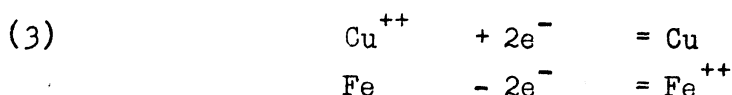
Ved innsetting av verdiene for R, F og T ved romtemperatur får vi:

$$(2) \quad E = E_0 + \frac{0,058}{n} \cdot \log c_{\text{Me}^{n+}}$$

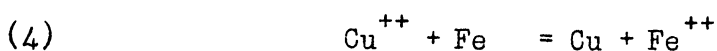
Nå er det ikke mulig å få målt direkte potensialforskjellen mellom en slik enkeltelektrode som vår metallstang og den omgivende oppløsning. En kan derfor ikke få bestemt de absolutte verdier av  $E$ .

De forskjellige metaller har høyst ulik evne til å danne positive ioner, noe som henger sammen med ionenes evne til å **trekke til seg elektroner**.

La oss først stille oss som mål å sammenlikne forskjellige metallers evne til å holde på elektroner. Dette kan vi få klarlagt ved ganske enkle forsøk. La oss sammenlikne jern og kobber. Vi dypper en jernspiker i en oppløsning med  $\text{Cu}^{++}$ . Vi ser om en stund at spikeren har fått en overtrekk av metallisk kobber. Ved en kjemisk analyse av oppløsningen finner vi at den under prosessen er blitt tilført  $\text{Fe}^{++}$ . Dette kan vi forklare slik:  $\text{Cu}^{++}$  i oppløsningen har kollideret med spikeren og revet til seg elektroner fra den. Derved går noe jern over i ioneform, samtidig som kobberioner mister sin ladning og går over til atomer som slår seg ned på spikeren. Dette kan vi uttrykke i to likninger:



Det er foregått en red/oks-prosess som samlet uttrykkes ved likningen:



Holder vi en kobbertråd ned i en oppløsning med  $\text{Fe}^{++}$ , skjer det ingen ting. Av dette enkle forsøk kan vi slutte at kobber trekker sterkere på elektroner enn jernet. Vi kan også si at kobber har mindre tendens til å danne positive ioner enn jernet. Vi sier at jern er mer elektropositivt enn kobber.

Ved liknende enkle forsøk kan vi få satt opp de forskjellige metallene i en rekke etter avtagende elektropositivitet. For noen av de viktigste metaller ser denne rekken slik ut:

K, Ca, Na, Mg, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, Cu, Ag, Au.

Elektropositiviteten er et uttrykk for metallens edelhet. Et edelt metall holder seg godt i lufta, og dette henger sammen med evnen til å danne positive ioner. De edle metaller (Ag, Au) er lite elektropositive, ): de danner vanskelig ioner og inngår derfor heller ikke lett forbindelse med andre stoffer.

La oss sette oss som oppgave å finne et kvantitativt mål for de forskjellige metallers elektropositivitet. I likning (1) har vi et uttrykk for potensialforskjellen mellom en metallstav som står i en oppløsning av

et av metallens salter, og den omgivende oppløsning. Et relativt mål for elektrodepotensialene kan en få ved å måle potensialforskjellen mellom vedkommende elektrode og en nøye definert, lett reproducerbar elektrode. Som en slik sammenlikningselektrode nyttes normalhydrogenelektroden.

Hydrogen løses ved alminnelig temperatur lett i platina. "Oppløsningen" kan oppfattes som en hydrogenplatinalegering idet hydrogenet foreligger atomært i metallet. Det kan avspalte eller oppta protoner fra en omgivende oppløsning hvorved det lett oppstår et elektrisk potensial på samme måten som for et metall. Hydrogen kan derfor plasseres blant metallene i den før nevnte rekke.

Normalhydrogenelektroden består av et platinert platinablikk som er omspytt av hydrogengass av 1 atm. og som er dyppet ned i en  $H_2SO_4$ -oppløsning som er 1 molar med hensyn på  $H_3O^+$  (strengt tatt med  $a_{H_3O^+} = 1$ ) ved  $18^\circ C$ .

Enkeltpotensialet for denne elektrode er definisjonsmessig satt lik 0. En måler potensialforskjellen ved  $18^\circ C$  mellom normalhydrogenelektroden og de forskjellige metaller neddyppet i 1-molare oppløsninger av deres ioner. Disse potensialforskjeller kaller vi normalpotensialer. Metallene ordnet etter deres normalpotensialer faller sammen med den tidligere nevnte rekke. Vi kaller den metallenes spenningsrekke.

Av tabeller over normalpotensialer ser vi at de uedle metaller utmerker seg ved negative normalpotensialer, de edle ved positive normalpotensialer. Det ligger derfor nær å betrakte et metall som jo mer uedelt, desto større tallverdi det negative normalpotensial har, og jo edlere jo større positive verdier normalpotensialet har.

Alle metaller som har et negativt normalpotensial, må vi vente løser seg i fortynnede syreoppløsninger under utvikling av hydrogen. De har nemlig en større tendens til å danne positive ioner enn hydrogen, og vil derfor når de kommer ned i en sur oppløsning avgi elektroner til hydrogenionene som derved berøves sin positive ladning og unnviker som gass, mens metallet selv går i oppløsning som positive ioner.

Det fins imidlertid mange unntak fra denne regel. Det kommer dels av at mange metaller på overflaten er dekket med et beskyttende oksydlag e.l., dels av at det trengs en sterkere negativ spenning enn den teoretiske for å få avladet hydrogenionene.

De mest uedle metaller som K, Na osv. har så stor trang til å danne positive ioner at de er i stand til å avlade de hydrogenioner som fins i vann. Disse metaller løser seg i vann under hydrogenutvikling.

Metaller med positivt normalpotensial løser seg ikke i fortynnede syrer under hydrogenutvikling. De løser seg bare i såkalte oksyderende syrer.

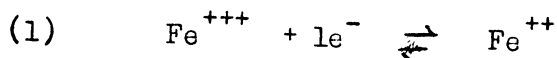
Spenningsrekken viser ikke bare metallenes forhold til hydrogen, men også metallenes innbyrdes forhold. Et bestemt metall feller i saltoppløsninger ut alle de metaller som har et høyere normalpotensial enn vedkommende metall. Fe vil f.eks. felle ut metallisk Cu fra en  $\text{CuSO}_4$ -oppløsning. Et bestemt metall felles omvendt ut av sine saltoppløsninger av alle de metaller som har et lavere normalpotensial.

Tabell over noen metallers normalpotensial:

Red	$\rightleftharpoons$	Oks	+	$n \cdot e^-$	$E_0$ (volt)
K	$\rightleftharpoons$	$\text{K}^+$	+	$1e^-$	-2,92
Ca	$\rightleftharpoons$	$\text{Ca}^{++}$	+	$2e^-$	-2,76
Na	$\rightleftharpoons$	$\text{Na}^+$	+	$1e^-$	-2,71
Al	$\rightleftharpoons$	$\text{Al}^{+++}$	+	$3e^-$	-1,69
Zn	$\rightleftharpoons$	$\text{Zn}^{++}$	+	$2e^-$	-0,76
Fe	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{++}$	+	$2e^-$	-0,44
Pb	$\rightleftharpoons$	$\text{Pb}^{++}$	+	$2e^-$	-0,13
$\text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{H}^+$	+	$2e^-$	+0,00
Cu	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}^{++}$	+	$2e^-$	+0,34
Ag	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+$	+	$1e^-$	+0,81
Au	$\rightleftharpoons$	$\text{Au}^{+++}$	+	$3e^-$	+1,38
Pt	$\rightleftharpoons$	$\text{Pt}^{++}$	+	$2e^-$	+1,60

e) Ioneomladningspotensialer og normalpotensialer for mer kompliserte red/oks-systemer.

La oss betrakte en oppløsning med følgende likevekt:



La oss stikke en indifferent elektrode, f.eks. en platinastav ned i oppløsningen.  $\text{Fe}^{+++}$  kan gå inn til staven og berøve den elektroner,  $\text{Fe}^{++}$  kan tilføre staven elektroner. Om den ene eller den andre prosess dominerer avhenger av mengdeforholdet mellom  $\text{Fe}^{+++}$  og  $\text{Fe}^{++}$ . Vi kaller  $\text{Fe}^{+++}$  systemets oksyderte form og  $\text{Fe}^{++}$  den reduserte form.

Potensialforskjellen mellom en platinaelektrode og den omgivende oppløsning som inneholder både den oksyderte og den reduserte form av et

$$(2) \quad E = E_0$$

Ved innsetting for R, F og T ved romtemperatur.

$$(3) \quad E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

hvor:

[ox] = prod. av de molare konsentrasjoner av den oksyderte form av systemet.

[red] = prod. av de molare konsentrasjoner av den reduserte form av systemet.

For systemet:  $\text{Fe}^{+++} + \text{le}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{++}$ , får vi:

$$(4) \quad E = E_{\text{oFe}^{+++}/\text{Fe}^{++}} + \frac{0,058}{1} \log \frac{c_{\text{Fe}^{+++}}}{c_{\text{Fe}^{++}}}$$

Når  $c_{\text{Fe}^{+++}} = c_{\text{Fe}^{++}}$ , er  $E = E_{\text{oFe}^{+++}/\text{Fe}^{++}}$

Vi måler potensialforskjellen mellom en platinaelektrode som står i en oppløsning hvor  $c_{\text{Fe}^{+++}} = c_{\text{Fe}^{++}} = 1$  (strengt tatt aktiviteten = 1) og normalhydrogenelektroden hvis enkeltpotensial er definisjonsmessig satt lik 0. Den målte potensialforskjell  $E_{\text{oFe}^{+++}/\text{Fe}^{++}}$  kaller vi <sup>om</sup> ioneladningspotensialet for systemet  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ .

For systemet:  $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 12\text{H}_2\text{O}$ , får vi:

$$(5) \quad E = E_{\text{oMnO}_4^-/\text{Mn}^{++}} + \frac{0,058}{5} \log \frac{c_{\text{MnO}_4^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}^8}{c_{\text{Mn}^{++}}}$$

Når  $c_{\text{MnO}_4^-} = c_{\text{Mn}^{++}} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$  (strengt tatt aktiviteten = 1),

er  $E = E_{\text{oMnO}_4^-/\text{Mn}^{++}}$

På tilsvarende måte som ovenfor måler vi  $E_{\text{oMnO}_4^-/\text{Mn}^{++}}$ , og likeså  $E_0$  for andre red/oks-systemer.

I tabell 9 er det tatt med noen eksempler.

Tabell 9. Ionepotensialer og normalpotensialer for noen mer kompliserte red/oks-systemer.

Red.	$\rightleftharpoons$	Oks.	+	n.e. <sup>-</sup>	E <sub>0</sub> (volt)
Cr <sup>++</sup>	$\rightleftharpoons$	Cr <sup>+++</sup>	+	1e <sup>-</sup>	-0,40
Ti <sup>+++</sup>	$\rightleftharpoons$	Ti <sup>++++</sup>	+	1e <sup>-</sup>	+0,04
Fe <sup>++</sup>	$\rightleftharpoons$	Fe <sup>+++</sup>	+	1e <sup>-</sup>	+0,75
NO+6H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +4H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+	3e <sup>-</sup>	+0,94
2Cl <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons$	Cl <sub>2</sub>	+	2e <sup>-</sup>	+1,36
Mn <sup>++</sup> + 12H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +8H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+	5e <sup>-</sup>	+1,51

Av tabell 9 er det f.eks. mulig for oss å forutsi at MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> oksyderer Fe<sup>++</sup> til Fe<sup>+++</sup> i surt miljø.

Når vi kjenner E<sub>oFe<sup>+++</sup>/Fe<sup>++</sup></sub>, kan vi beregne det såkalte oksydasjons-potensial for en oppløsning av Fe<sup>+++</sup> og Fe<sup>++</sup> når de molare konsentrasjoner er kjent. Er ved romtemperatur c<sub>Fe<sup>+++</sup></sub> = 0,1 og c<sub>Fe<sup>++</sup></sub> = 0,001, blir oksydasjonspotensialet:

$$E = (0,75 + 0,058 \log \frac{0,1}{0,001}) \text{ volt} = \underline{\underline{0,87 \text{ volt}}}$$

Jo større oksydasjonspotensial et system har, jo større er dets oksyderende evne. De fleste red/oks-systemer vi finner i naturen er så kompliserte at en beregning av oksydasjonspotensialet er umulig. Da kommer de såkalte red/oks-indikatorer til anvendelse. Dette er stoffer hvis oksyderte form har en annen farge enn dets reduserte form. Når en har en rekke red/oks-indikatorer og kjenner det oksydasjonspotensial hvorved de endrer farge, kan en ved å nytte dem på et ukjent red/oks-system få bestemt dets oksydasjonspotensial.

#### f) Konsentrasjonskjeder.

To staver av samme metall (Me) står i hver sin beholder. I den ene beholder er det en oppløsning hvor c<sub>Me<sup>n+</sup></sub> = c<sub>1</sub>, i den andre er c<sub>Me<sup>n+</sup></sub> = c<sub>2</sub>. De to oppløsningene står i forbindelse med hverandre gjennom en saltbru. Da er ved romtemperatur:

$$\text{Enkeltpotensialet for elektrode I: } E_I = E_{\text{oMe}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,058}{n} \log c_1$$

$$\text{" " " " " " II: } E_{II} = E_{\text{oMe}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,058}{n} \log c_2$$



Potensialforskjellen mellom elektrodene er:

$$E = E_I - E_{II} = \frac{0,058}{n} \log \frac{c_1}{c_2}$$

Ved å måle  $E$ , kan en beregne  $c_{Me^{n+}}$  i den ene beholder dersom den er kjent i den andre.

En hydrogenelektrode som står i en vandig oppløsning, har et enkelt-potensial:

$$E_1 = E_{O_{H_2}} + 0,058 \log c_{H_3O^+}$$

Normalhydrogenelektrodens enkeltpotensial er:

$$E_2 = E_{O_{H_2}}$$

Potensialforskjellen mellom elektrodene er:

$$E = E_2 - E_1 = -0,058 \cdot \log c_{H_3O^+}$$

eller:  $pH = \frac{E}{0,058}$  (også her strengt tatt aktiviteter)

Ved å måle  $E$ , kan vi beregne  $pH$ .

Nå er det tungvint å arbeide med hydrogenelektroder. Istedenfor normalhydrogenelektroden nytter en kalomelektroden, en nøyte definert lett reproduserbar elektrode som har en bestemt potensialforskjell i forhold til normalhydrogenelektroden. Istedenfor en hydrogenelektrode brukes den såkalte glasselektrode.

#### g) Potensiometrisk titrering.

La oss bare ta for oss en enkel potensiometrisk syre/base-titrering for å anskueliggjøre prinsippet. La oss titrere 100 ml 0,01 n HCl med 1 n NaOH. I HCl-oppløsningen anbringes en hydrogenelektrode som i forhold til normalhydrogenelektroden har denne potensialforskjell:

$$E = -0,058 \cdot \log c_{H_3O^+}$$

Potensialforskjellen etter forskjellige tilsetninger av 1n NaOH, beregnet etter denne formel, framgår av følgende tabell.

Tabell 10. Potensiometrisk titrering av 100 ml  
0,01n HCl med 1n NaOH

Tilsatt ml 1n NaOH	$C_{H_3O^+}$	$\log C_{H_3O^+}$	Potensialforskjell i mV
0	$10^{-2}$	-2	2,58 = 116
0,9	$10^{-3}$	-3	3,58 = 174
0,99	$10^{-4}$	-4	4,58 = 232
1,0	$10^{-7}$	-7	7,58 = 406
1,01	$10^{-10}$	-10	10,58 = 580
1,1	$10^{-11}$	-11	11,58 = 638
2,0	$10^{-12}$	-12	12,58 = 696

Framstill selv grafisk sammenhengen mellom antall ml tilsatt 1n NaOH og potensialforskjellen. Kurvens vendepunkt angir ekvivalentpunktet.

h) Daniell-elementet.

Daniell-elementet består av en sinkstav som er neddyppet i en  $ZnSO_4$ -oppløsning og en kobberstav som er neddyppet i en  $CuSO_4$ -oppløsning. De to oppløsninger er atskilt av en porøs skillevegg, f.eks. en leircelle. I  $CuSO_4$ -oppløsningen vil  $Cu^{++}$  kollideres med kobberstaven og i  $ZnSO_4$ -oppløsningen vil  $Zn^{++}$  kollideres med sinkstaven. Av de to metallers normalpotensialer ser vi at  $Cu^{++}$  har sterkere trang til å røve til seg elektroner enn  $Zn^{++}$ . Forbindes polene vil det oppstå en elektronstrøm fra sinkstaven gjennom den ytre ledning til kobberstaven. Vi har for oss et galvanisk element med sinkstaven som den negative og kobberstaven som den positive pol. Før polene forbindes vil det ved hver elektrode innstille seg et enkeltpotensial. Er begge oppløsninger 0,5 molare, får vi ved romtemperatur:

$$E_1 = E_{oCu} + \frac{0,058}{2} \log 0,5$$

$$E_2 = E_{oZn} + \frac{0,058}{2} \log 0,5$$

For elementets elektromotoriske kraft får vi:

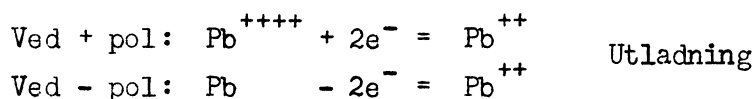
$$E = E_1 - E_2 = E_{oCu} - E_{oZn} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ volt}$$

Strengt tatt er denne beregning bare tilnærmet riktig. Når de to oppløsninger grenser direkte til hverandre - selv gjennom en porøs skillevegg - vil det dannes et såkalt diffusjonspotensial på grenseflaten. Dette vil også influere på elementets elektromotoriske kraft. En kan minke virkningen

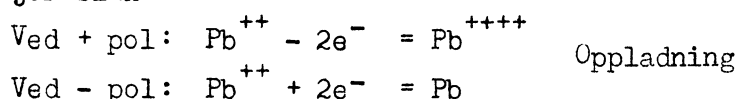
av diffusjonspotensialet ved å la de to elektrolytt-oppløsninger stå i kontakt med hverandre gjennom en såkalt mellemelektrolytt ( $\text{KCl}^-$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -oppløsningen, f.eks.)

i) Blyakkumulatoren.

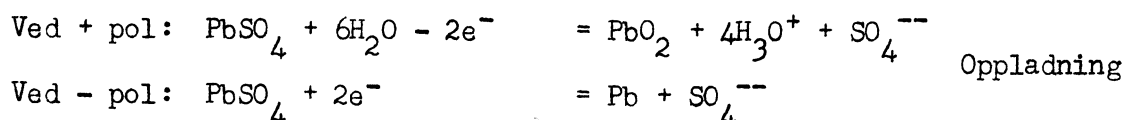
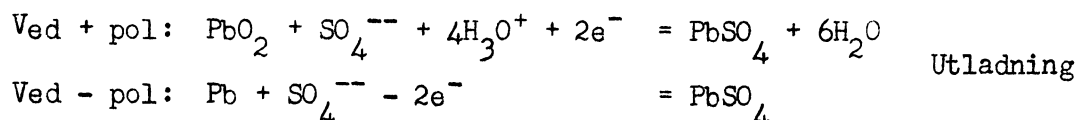
Den består av to blyplater som står i en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oppløsning med sp.v. 1,10 - 1,20. Blyplatene er stanset ut så de ser ut som et gitter. I hullene på den ene platen er det fylt svampet bly, i den andre blydioksyd hvor blyet har oksydasjonstrinn +4. Forbinder vi de to platene med en ytre ledning gjennom et shuntet galvanometer, kan vi konstatere at det går en strøm i den ytre ledning fra den grå platen med svampet bly og til den brune platen med blydioksyd. Den brune platen er den positive pol. Det er ulikheten i oksydasjonstrinn som er årsaken til den elektriske strøm, elektronvandringen. Det som foregår ved polene under utladningen kan forenklet uttrykkes slik:



Til slutt er det bly med oksydasjonstrinn + 2 ved begge poler. Det er da ikke lenger noen potensialforskjell, og akkumulatoren er utladd. Vi kan lade den opp igjen ved å sende elektrisk strøm fra en annen likestrømskilde i motsatt retning. Vi forbinder da akkumulatorens + pol med strømkildens positive pol, og dens -pol med strømkildens negative pol. Vi kan uttrykke det som skjer slik:



Vi er kommet til utgangsstillingen igjen. Hittil har vi bare betraktet blyet. Vi har imidlertid  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oppløsning i karet, og under utladningen dannes  $\text{PbSO}_4$  på begge plater og under oppladningen dannes  $\text{PbO}_2$  ved +platen. Med ionelikninger kan vi uttrykke det som skjer slik:



Vi merker oss at under utladningen forbrukes både  $\text{H}_3\text{O}^+$  og  $\text{SO}_4^{--}$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oppløsningens konsentrasjon minker og dens sp.vekt avtar (også fordi

sjonen nær sin maksimale verdi. Det inntreer når gasstensjonen er nådd

1 atm. slik at gassene bobler opp. Inntil da har polarisasjonsspenningen holdt den ytre spenning i sjakk. Den tilsvarende ytre spenning kaller vi elektrolyttens spaltningspenning. Øker vi den ytre spenning videre, stiger plutselig strømstyrken.

Spaltningspenningen er altså lik potensialforskjellen mellom "Cl<sub>2</sub>-elektroden" og "H<sub>2</sub>-elektroden" når gasstensjonene er 1 atm. Spaltningspenningen er altså lik normalpotensialet for "Cl<sub>2</sub>-elektroden" minus normalpotensialet for "H<sub>2</sub>-elektroden", altså 1,36 volt.

For å bestemme den minstespenning som skal til for å spalte en elektrolytt ved elektrolyse, må en ta hensyn både til anionenes og kationenes normalpotensialer. Vi snakker i denne sammenheng om utladningspotensialer. Med kjennskap til ionenes utladningspotensialer får en spaltningspenningen for en elektrolytt som differansen mellom utladningspotensialet for det stoff som danner anionene og det stoff som danner kationene. Først når spaltningspenningen er nådd, vil det flyte en elektrisk strøm.

I 1 m ZnSO<sub>4</sub> er:

Utladningspotensialet for SO<sub>4</sub><sup>--</sup> : 1,90 volt

" " Zn<sup>++</sup> : -0,74 "

Spaltningspenningen for 1m ZnSO<sub>4</sub>: 2,66 volt

For 1 m CuSO<sub>4</sub> finner vi en spaltningspenning på 1,9 - (+ 0,34) = 1,56 volt. Har vi en sulfatoppløsning som inneholder både Zn<sup>++</sup> og Cu<sup>++</sup> vil Cu<sup>++</sup> utlades ved langt lavere spenning enn Zn<sup>++</sup>. Dette kan en nytte til å skille dem.

Elektrolyse er meget viktig for framstilling av metaller. Fra vandige oppløsninger kan en skille ut alle metaller som er edlere enn hydrogen. Disse metaller vil nemlig ikke reagere med vannets H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> under utvikling av H<sub>2</sub>.

Hvordan er det så med de metallene som er uedlere enn hydrogen? La oss først beregne potensialet for en hydrogenelektrode i vann. Da c<sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></sub> = 10<sup>-7</sup>, får vi:

$$E = E_0 + 0,058 \cdot \log 10^{-7} = \underline{E_0 - 0,41 \text{ volt}}$$

Forat et metall skal skille ut H<sub>2</sub> fra en vandig oppløsning, må det ha et mer negativt normalpotensial enn -0,41 volt. Det er derfor prinsipielt mulig å skille ut metaller som Fe og Ni ved elektrolyse i nøytrale vandige oppløsninger.

Zn kan vi også skille ut på den måten til tross for at det har et normalpotensial på  $-0,76$  volt. Årsaken er at hydrogen-ioneutladningen på Zn er så hemmet.

Uedle metaller som K, Na, Ca, Mg, kan en ikke framstille ved elektrolyse i vandige oppløsninger. Det vil straks reagere med vannet igjen. Disse metaller blir derfor framstilt ved elektrolyse av vannfrie smelter av deres salter, hydroksyder eller oksyder.

