

Materiaalit ja teknologia

Hapettumis-pelkistymisreaktiot ja sähkökemian

Hapetus-pelkistymis-reaktioyhtälöiden tasapainottaminen

- ▶ Kun tarkastelemme kemiallista reaktiota, mistä tiedämme, mitkä aineet hapettuvat ja mitkä pelkistyvät?
 - ▶ Meidän täytyy tarkastella hapetuslukujen muutosta.
 - ▶ Hapetusluku kasvaa → aine hapettuu
 - ▶ Hapetusluku pienenee → aine pelkistyy
- ▶ Mikä hapettuu ja mikä pelkistyy reaktiossa:



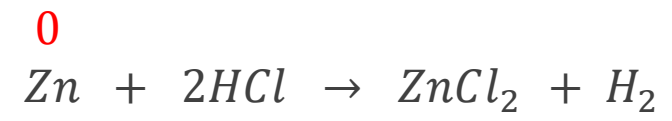
- ▶ Meidän täytyy ratkaista kunkin aineen hapetusluvut.

► Sääntöjä hapetuslukujen laskemiseksi:

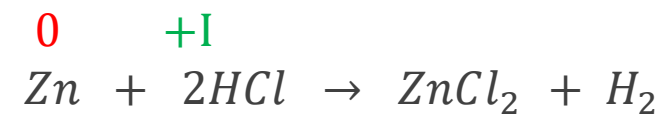
1. Alkuaineen atomin hapetusluku on 0
2. Yhdisteissä vedyn hapetusluku on +I, paitsi hybrideissä, joissa se on -I
3. Hapen hapetusluku on -II, paitsi peroksiedeissa (-I) tai reagoidessa fluorin kanssa (+II)
4. Yksiatomisen ionin hapetusluku on sama kuin ionin sähkövaraus
5. Moniatomisessa ionissa hapetuslukujen summa on sama kuin ionin sähkövaraus
6. Yhdisteissä hapetuslukujen summa on nolla
7. Alkali- ja maa-alakalimetalleilla ja alumiinilla on vain yksi hapetusluku.



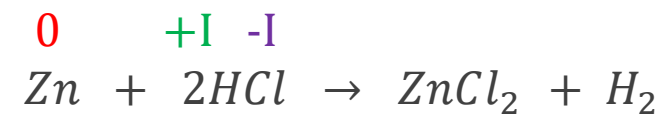
► Sääntö 1: Zn=0



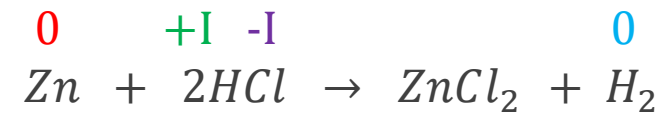
- ▶ Sääntö 1: Zn=0
- ▶ Sääntö 2: H=+1



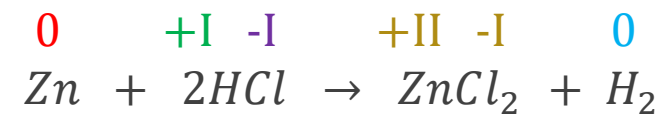
- ▶ Sääntö 1: Zn=0
- ▶ Sääntö 2: H=+I
- ▶ Sääntö 6: Cl=-I



- ▶ Sääntö 1: Zn=0
- ▶ Sääntö 2: H=+I
- ▶ Sääntö 6: Cl=-I
- ▶ Sääntö 1 ja 6: H=0



- ▶ Sääntö 1: Zn=0
- ▶ Sääntö 2: H=+I
- ▶ Sääntö 6: Cl=-I
- ▶ Sääntö 1 ja 6: H=0
- ▶ Sääntö 6 + MAOL: Zn=+II ja Cl=-I



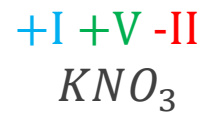
- ▶ Sääntö 1: Zn=0
- ▶ Sääntö 2: H=+I
- ▶ Sääntö 6: Cl=-I
- ▶ Sääntö 1 ja 6: H=0
- ▶ Sääntö 6 + MAOL: Zn=+II ja Cl=-I

- ▶ Nyt voimme tarkastella hapetuslukujen muutoksia:

	Alussa	Lopussa	Muutos	Reaktio
Zn	0	+II	+2	Hapettuu
H	+I	0	-1	Pelkistyy
Cl	-I	-I	0	-

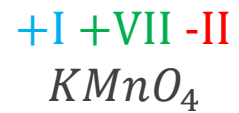
- ▶ Ratkaise hapetusluvut yhdisteestä KNO_3

- ▶ Sääntö 7: $K=+I$
- ▶ Sääntö 3: $O=-II$
- ▶ Sääntö 6: Summa on nolla
 - ▶ $+I + 3 \cdot (-II) = -V$
 - ▶ $N=+V$



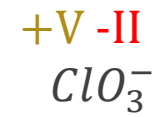
- ▶ Ratkaise hapetusluvut yhdisteestä $KMnO_4$

- ▶ Sääntö 7: K=+I
- ▶ Sääntö 3: O=-II
- ▶ Sääntö 6: Summa on nolla
 - ▶ $+I + 4 \cdot (-II) = -VII$
 - ▶ Mn=+VII

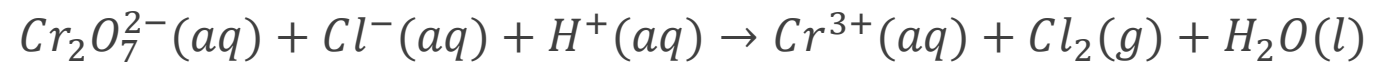


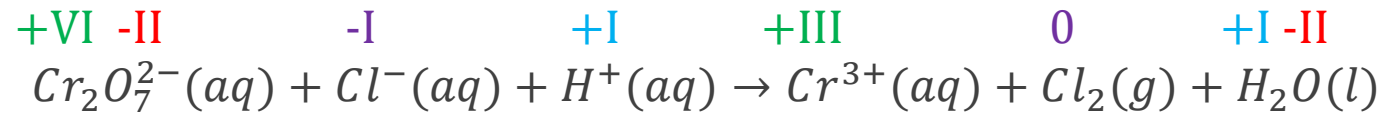
- ▶ Ratkaise hapetusluvut ionille ClO_3^-

- ▶ Sääntö 3: O=-II
- ▶ Sääntö 5: Summa on ionin sähkövaraus
 - ▶ $X + 3 \cdot (-II) = -I \Rightarrow X = +V$
 - ▶ Cl=+V



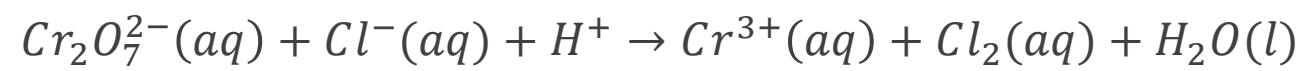
- ▶ Hapetus- ja pelkistymisreaktiot tapahtuvat aina samanaikaisesti. Koska reaktiossa elektronien määrä ei voi lisääntyä eikä niitä voi hävitä, joudumme tasapainottamaan reaktioyhtälöitä hapetuslukujen avulla.
- ▶ Tasapainoita reaktioyhtälö:





	Alussa	Lopussa	Muutos	Reaktio	Elektronit
Cr	+VI	+III	-3	Pelkistyy	+3e ⁻
Cl	-I	0	+1	Hapettuu	-1e ⁻
O	-II	-II	0	-	0
H	+I	+I	0	-	0

Kahden kromin pelkistämiseen tarvitaan vähintään 6 elektronia, joten kloridi-ioneja täytyy olla vähintään 6 kpl.



6 elektronia



6 elektronia

Spontaani hapettumis-pelkistymisreaktiot

- ▶ Osa aineista hapettuvat helpommin kuin toiset. Mitä helpommin aine hapettuu, sitä **epäjalompi** se on.
- ▶ Se, reagoivatko 2 ainetta keskenään voidaan arvioida **jännitesarja** avulla.
- ▶ Jännitesarjassa aineiden pelkistymiskykyä on verrattu vetyyn.

- ▶ Esim.
 - a) Reagoiko Mg^{2+} -ionit Cu -atomien kanssa?
 - b) Entä Cu^{2+} -ionit Mg -atomien kanssa?

- a) Kupari on jalometalli, ja magnesium on epäjalo. Jalompi metalli pyrkii pelkistymään. Cu-atomi ei voi vastaanottaa elektroneja.
 - Reaktiota ei tapahdu
- b) Jalompana metallina kupari-ionit voivat pelkistyä
 - Reaktio tapahtuu

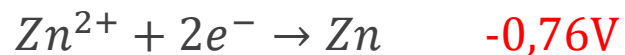
- ▶ Spontaanissa 2 metallin reaktiossa syntyy jännite metallien välille, jolla voidaan synnyttää sähkövirta. Paristojen ja akkujen toiminta perustuu tähän ilmiöön.
- ▶ Metallien välinen jännite voidaan laskea **normaalipotentialien** avulla.

► Laske systeemin jännite.

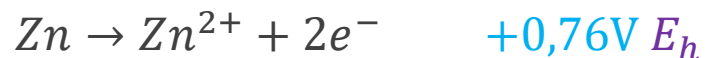
► Kupari on jalompi metalli, eli Cu^{2+} -ionit pelkistyvät reaktiossa



► Sinkki hapettuu reaktiossa.



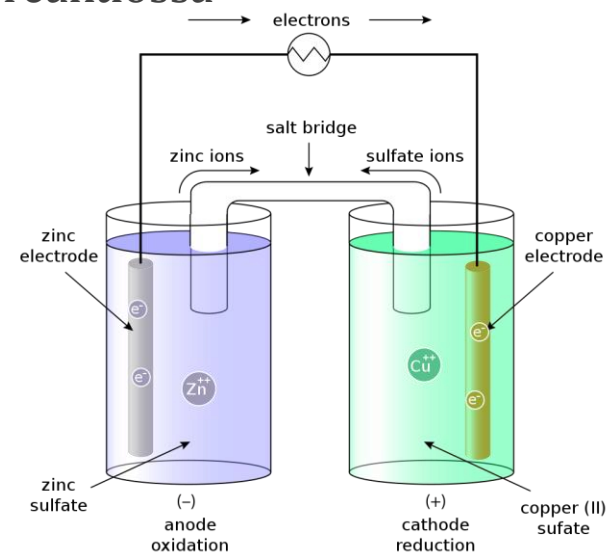
► Tämä on pelkistymisreaktio



► Lasketaan yhteen hapettumisjännite E_h ja pelkistymisjännite E_p :

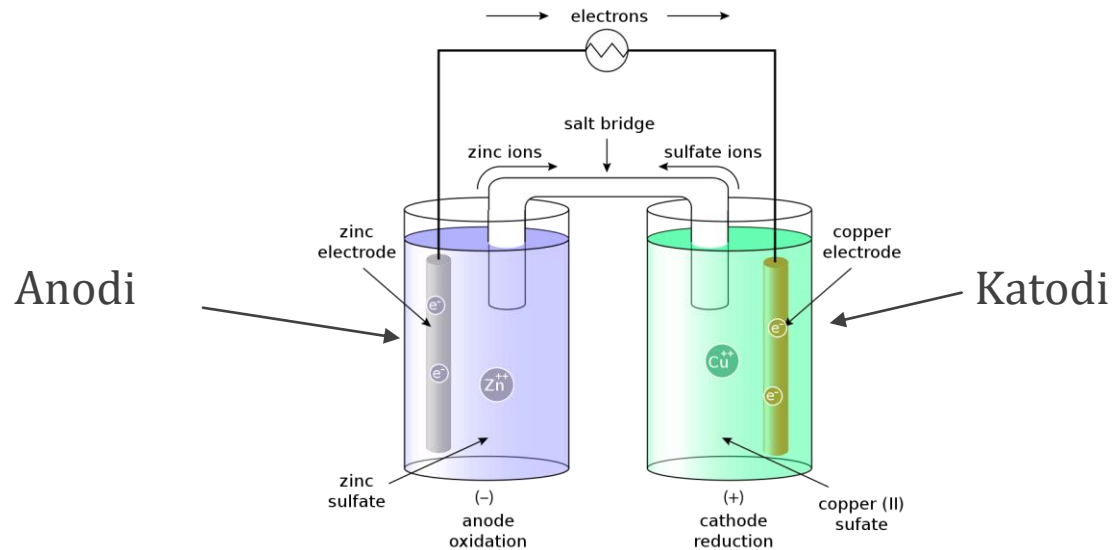
$$E_h + E_p = 0,76V + 0,34V = +1,10V$$

► Positiivinen arvo \Rightarrow Reaktio on spontaani



Sähkökemiallinen pari

- ▶ Hapettumis-pelkistymisreaktion avulla voidaan tuottaa sähköä **galvaanisessa kennossa**. Kennossa on 2 elektrodia, joista **anodissa** tapahtuu hapettuminen, ja **katodissa** pelkistyminen.
- ▶ Suolasilta päästää ionit liikkumaan astioiden välillä.



- Galvaanisten kennojen rakenne ilmaistaan yleensä **kennokaavion** avulla.



Tämä puoli luovuttaa
elektroneja

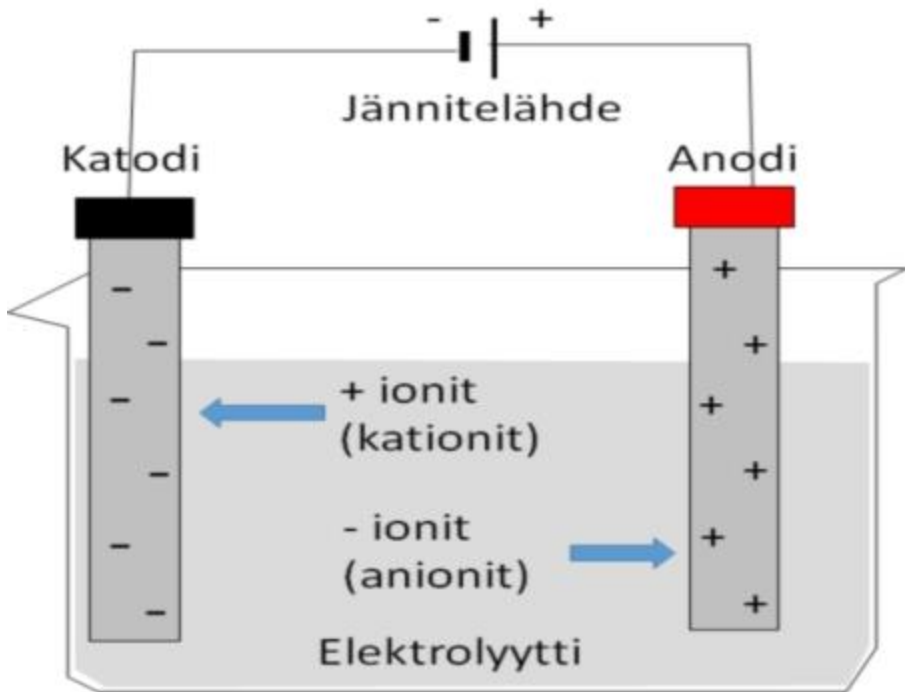
Vetää elektroneja
puoleensa

- Sinkin ja kuparin kennokaavio:

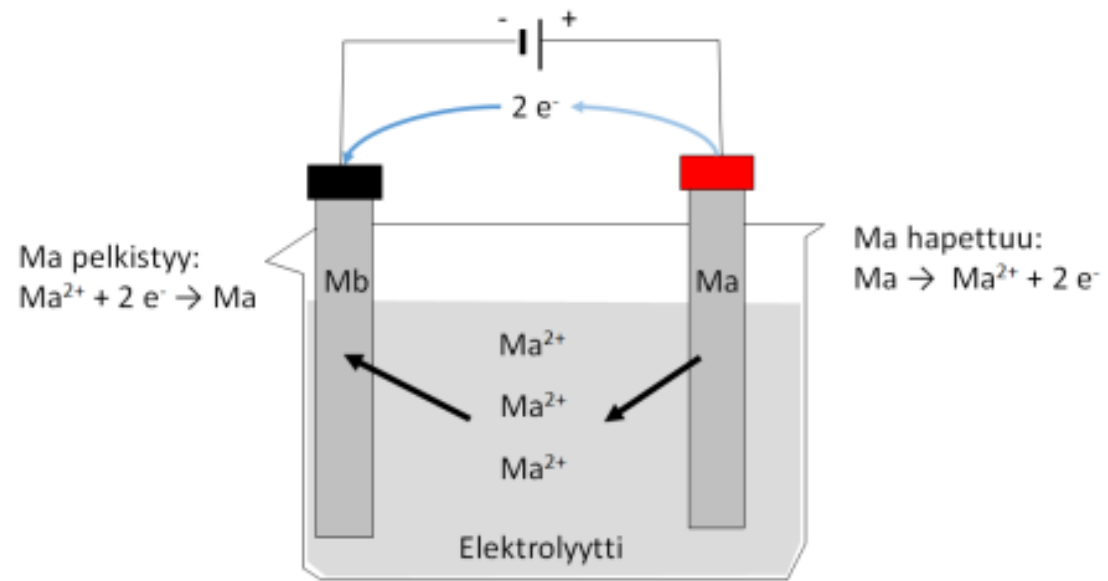


Elektrolyysi

- ▶ Galvaanisessa kennossa spontaanin hapettumis-pelkistymisreaktion avulla voidaan tuottaa sähkövirta. Vastaavasti sähkövirran avulla hapettumis-pelkistymisreaktio voidaan pakottaa tapahtumaan käänteisesti. Tätä menetelmää kutsutaan **elektrolyysiksi**.
- ▶ Elektrolyysissä virtalähteen avulla pumpataan katodiin ylimäärin elektroneja, jolloin siitä tulee negatiivinen elektrodi. Vastaavasti anodi toimii positiivisena elektrodina.
 - ▶ Negatiivinen katodi vetää puoleensa elektrolyytissä olevia positiivisia ioneja, jotka pelkistyvät katodissa. Anodissa puolestaan tapahtuu negatiivisten ionien hapettuminen.
- ▶ Passiivinen elektrodi ei reagoi elektrolyysissä, mutta aktiivinen elektrodi hapettuu anodina. Aktiivinen elektrodi syöpyy reaktion aikana.



Passiiviset elektrodit



Aktiivinen elektrodi

- ▶ Vesiliuosten kohdalla täytyy muistaa, että vesi tai veteen liuenneet aineet voivat osallistua elektrolyysiin.
- ▶ Nyrkkisääntö vesiliuosten elektrolyysille:
 - ▶ Ne anionit hapettuvat, joiden hapettumisreaktion E° on suurempi kuin veden (hapen) hapettumispotentiaali $E^\circ = -1,23 \text{ V}$
 - ▶ Ne kationit pelkistyvät, joiden pelkistymisreaktion E° on suurempi kuin veden (vedyn) pelkistymispotentiaali $E^\circ = -0,83 \text{ V}$

- ▶ Elektrolyysin eteneminen riippuu reaktion aikana siirtyvien elektronien määrästä.
- ▶ Elektrolyysin aikana hapettuvien ja pelkistyvien aineiden määrä voidaan laskea kaavalla:

$$It = nzF$$

- ▶ I = käytetty sähkövirta
- ▶ t = aika
- ▶ n = hapettuvan tai pelkistyvän aineen ainemäärä
- ▶ z = elektronien määrä osareaktiossa
- ▶ F = Faradayn vakio

- ▶ Esim: Kuinka paljon magnesiumia muodostuu elektrolysoimalla sulaa magnesiumkloridia 2,0 tunnin aikana 5,0A:n sähkövirralla?
- ▶ Muodostetaan magnesium pelkistymisreaktio anodilla.



$I=5,0\text{A}$, $t=2,0\text{h}=7200\text{s}$, $z=2$, $F=96\,485\text{As/mol}$, $n=?$

$$It = nzF \Rightarrow n = \frac{It}{zF} = \frac{5,0\text{A} \cdot 7200\text{s}}{2 \cdot 96\,485\text{As/mol}} = 0,186557496\text{mol}$$

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = nM = 0,186 \dots \text{mol} \cdot 24,31\text{g/mol} = 4,535 \dots \text{g} \approx 4,5\text{g}$$