

Appendix 1

Redoxreaktioner (elektronöverföringsreaktioner) och metalloxidators kemi i vatten

Inledning redoxreaktioner

Korrosion av metaller är en reduktion-oxidationsreaktion (redoxreaktion) där elektroner överförs från en kemisk förening till en annan. Det innebär att en förening avger elektroner (reduktionsmedel) och kommer att oxideras, och den andra föreningen tar upp elektroner (oxidationsmedel) och kommer att reduceras. För att en redoxreaktion ska vara termodynamiskt tillåten måste oxidationsmedlet i ett redox-par ha högre så kallad standardelektrodpotential, e° , än reduktionsmedlet. Detta kan illustreras med en standardelektrodpotentiallinje som visar vilka redoxreaktioner som är termodynamiskt tillåtna, och vilka som inte är det. Detta visas i Diagram 1 nedan där vi exemplifierar med ett redox-par som är relevant för kopparkorrosionsdiskussionen. Diagram 1 visar så kallade redox-par ("oxidationsmedel/reduktionsmedel") som består av ett grundämne som befinner sig i två olika oxidations-tillstånd i kontakt med varandra. När oxidationsmedlet i ett redox-par reagerar med reduktionsmedlet i ett annat redox-par som oxidationsmedlet att övergå till reduktionsmedlet i samma redox-par, och reduktionsmedlet i det andra redox-paret övergår till oxidationsmedlet i det redox-paret.

För att en kemisk reaktion ska kunna ske måste tre kriterier vara uppfyllda:

1. den ska vara termodynamiskt tillåten (vid jämvikt måste det finnas mer av produkterna än av reaktanterna), eller att det åtminstone bildas mätbara mängder av produkterna,
2. reaktionshastigheten måste vara tillräckligt snabb så att det går att iaktta att det bildas produkter,
3. alla kemikalier som behövs måste vara tillgängliga, och i kontakt med varandra.

Ett grundämnets oxidationstillstånd bestäms av hur många elektroner ämnet har i förhållande till antalet hos det rena grundämnet. Till exempel har ett ämne med två elektroner mer än det rena grundämnet oxidationstalet minus två (-II), och om det har två elektroner färre än det rena grundämnet blir oxidationstalet plus två (+II), där oxidationstalen skrivs med romerska siffror. Standardelektrodpotentialen hos ett redox-par mäts i förhållande till redox-paret $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$, där väte i oxoniumjonen $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ har oxidationstalet +I och utgör oxidationsmedel, och molekylär vätgas $\text{H}_2(\text{g})$, har oxidationstalet 0 och utgör reduktionsmedel. De absoluta värdena på standardelektrodpotentialerna kan inte bestämmas, men skillnaden mellan två redox-par kan bestämmas med mycket hög precision. För att erhålla en standardelektrodpotentialskala har man definierat standardelektrodpotentialen för redox-paret $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$, den normala vätgaselektroden (NHE) som 0,0000 V. Alla andra standardelektrodpotentialer mäts direkt eller indirekt mot NHE, vilket kan visualiseras med en standardelektrodpotentiallinje som den i Diagram 1. Standardelektrodpotentialerna i detta kapitel är hämtade från ref. 1.

När metallisk koppar oxideras bildas den kopparförening som har det lägsta e° -värdet. Diagram 2 visar att koppar(I)oxid, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$, är den mest stabila oxidationsprodukten, följt av

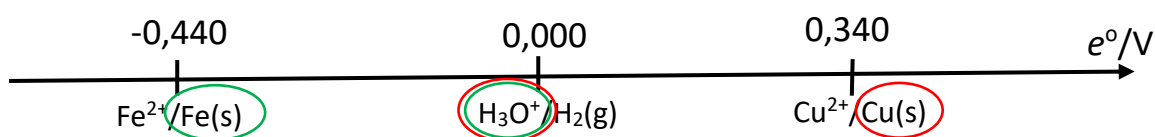
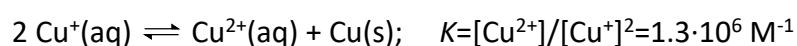


Diagram 1. Standardelektrodpotentiallinjen ovan visar att oxidationsmedlet oxoniumjon, H₃O⁺ (en icke-oxiderande syra som t.ex. saltsyra, där väte har oxidationstalet +I) är ett tillräckligt starkt oxidationsmedel för att oxidera metalliskt järn till järn(II)joner, Fe²⁺ eftersom oxoniumjonen ligger till höger på potentiallinjen. Vid oxidationen reduceras väte i oxoniumjonen till vätgas, H₂(g), i en termodynamiskt tillåten reaktion (detta visas med gröna ringar runt reaktanterna). Däremot kan oxoniumjoner inte oxidera metallisk koppar eftersom redox-paret Cu²⁺/Cu(s) har högre e⁰-värde än (dvs ligger till höger om) H₃O⁺/H₂(g); detta indikerar en icke tillåten reaktion och detta visas med röda ringar runt reaktanterna.

koppar(II)hydroxid, Cu(OH)₂ (s), som lätt omvandlas till koppar(II)oxid, CuO(s), genom att avge vatten. Bildningen av både koppar(I)oxid och koppar(II)hydroxid kräver närvaro av hydroxidjoner, OH⁻, vilket gäller för alkaliska och neutrala vattenlösningar på grund av vattens reaktion med sig själv, s.k. autoprotolys, 2H₂O ⇌ H₃O⁺ + OH⁻. Vattens autoprotolys är ett exempel på en jämvikt som är kraftigt förskjutet åt vänster, vilket innebär att det bildas endast mycket små mängder av produkterna. Vattnets autoprotolys ger koncentrationer av H₃O⁺ och OH⁻ i storleksordningen 10⁻⁷ mol/liter. I en sur lösning är den hydratiserade koppar(II)jonen, Cu²⁺(aq), den mest stabila oxidationsprodukten; hydratisering innebär att vattenmolekyler är bundna till en kemisk förening. Koppar(I)jonen (Cu⁺) kan endast existera i mycket utspädda vattenlösningar, ca. 10⁻⁵ mol/liter, eftersom den disproportionerar (delar upp sig i två komponenter) till koppar(II)joner och metallisk koppar



dvs. koncentrationen av koppar(II)joner dividerat med koppar(I)jonkoncentrationen i kvadrat har ett konstant värde, i detta fall 1.3·10⁶ M⁻¹.

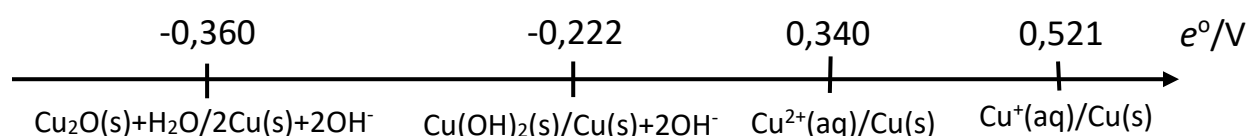


Diagram 2. Standardelektrodpotentialer för några halvceller som innehåller metalliskt koppar.

Kopparkorrosion – oxidation av metallisk koppar

Den reaktion som den vetenskapliga kopparkorrosionskontroversen gäller är metallisk koppar som reagerar med syrgasfritt vatten, där vatten är oxidationsmedel och reduceras till vätgas, H₂(g), samtidigt som hydroxidjoner, OH⁻, bildas. Syre och väte i hydroxidjonen har samma oxidationstal som i vatten och har inte ändrat oxidationstal. Metallisk koppar är reduktionsmedel och oxideras själv till koppar(I)oxid. Standard elektrodpotentiallinjen i

diagram 3 visar dock att rent syrgasfritt vatten är ett för svagt oxidationsmedel för att oxidera metallisk koppar.

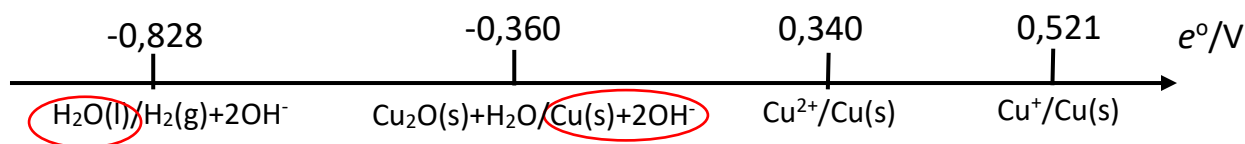
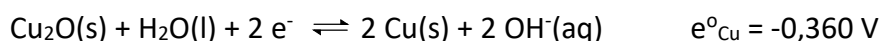
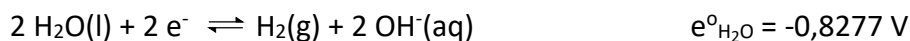
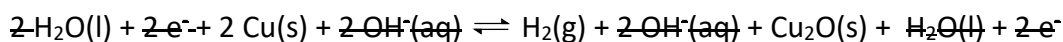


Diagram 3. Standard elektrodpotentialerna för halvcellerna $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})+2\text{OH}^-(\text{aq})$ och några som innehåller metallisk koppar. Detta diagram visar att vatten är ett för svagt oxidationsmedel för att oxidera metallisk koppar på grund av att standardelektrodpotentialen för $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})+2\text{OH}^-(\text{aq})$ är lägre än den som krävs för att oxidera koppar i neutral eller alkalisk vattenlösning, $\text{Cu}(\text{s})+2\text{OH}^-(\text{aq})$. Av detta följer att ingen reaktion kan ske.

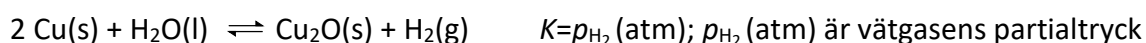
Redox-par-reaktionerna eller halvcellsreaktionerna brukar skrivas i formen av en reduktionsreaktion, upptag av elektroner



Genom att kombinera två halvcellsreaktioner erhåller man en fullständig redoxreaktion; observera att för den del som oxideras byter reaktanter och produkter plats med varandra



De föreningar och elektroner som finns på båda sidor i den erhållna formeln tar ut varandra och stryks, och det som återstår är den reaktion vi söker,



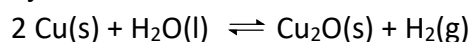
Observera att rena fasta föreningar och lösningsmedel har definitionsmässigt aktiviteten 1,00 och påverkar därmed inte jämviktskonstanten. Formeln för beräkning av jämviktskonstant med standardelektrodpotentialer är den följande

$$\log K = n \cdot (e^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - e^\circ_{\text{Cu}}) / (\ln 10 \cdot R \cdot T \cdot F^{-1}),$$

där n är antalet elektroner i cellprocessen, i detta fall 2, och $\ln 10 \cdot R \cdot T \cdot F^{-1} = 0,05916 \text{ V}$ vid 25°C ,

$$\log K = 2 \cdot (-0,828 - (-0,360)) / 0,05916 \rightarrow \log K = -15,1 \rightarrow K = 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ atm}$$

Detta visar att jämvikten



är mycket kraftigt förskjuten åt vänster och att endast extremt små mängder koppar(I)oxid och vätgas kan bildas. Det visar också att vatten ensamt inte kan oxidera metallisk koppar till koppar(I)oxid, den mest stabila formen av kopparoxider och -hydroxider som är känd idag, se standardelektrodpotentiallinjen i diagram 2. För att korrodera (oxidera) koppar i rent syrgasfritt vatten krävs därför att det bildas en kopparoxid eller -hydroxid, som är betydligt

mer stabil än de som är kända och karakteriserade idag, skriven som H_xCuO_y i standard-elektrodpotentiallinjen i Diagram 4, och/eller att ett betydligt starkare oxidationsmedel än rent syrgasfritt vatten bildas när vatten binds till en metallisk kopparyta. En central fråga för kopparkorrosionskontroversen är därför vilket oxidationsmedlet i koppar-vattensystemet är,

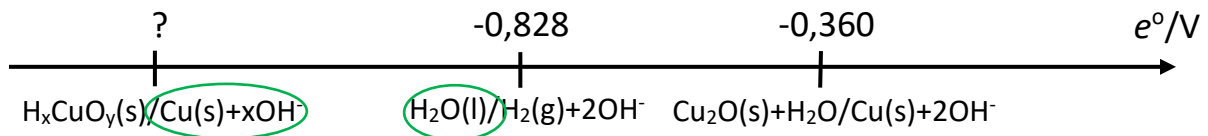
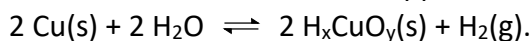


Diagram 4. Standard elektrodpotentialer för halvcellen $H_2O(l)/H_2(g)+2OH^-(aq)$ och en hypotetisk kopparförening $H_xCuO_y/Cu(s)+2OH^-(aq)$ som måste ha en standard-elektrodpotential som är lägre än den för vatten som skulle tillåta att vatten oxiderar metallisk koppar.

givet att detta måste vara tillräckligt starkt för att oxidera metalliskt koppar, eller vilken är den kopparoxid eller –hydroxidförening som är tillräckligt stabil för att tillåta rent syrgasfritt vatten att oxidera metallisk koppar,



I närvaro av syrgas oxideras metallisk koppar lätt till koppar(I)oxid, i synnerhet under sura betingelser, se Diagram 5.

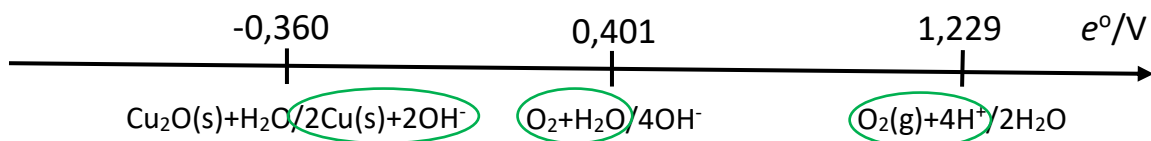
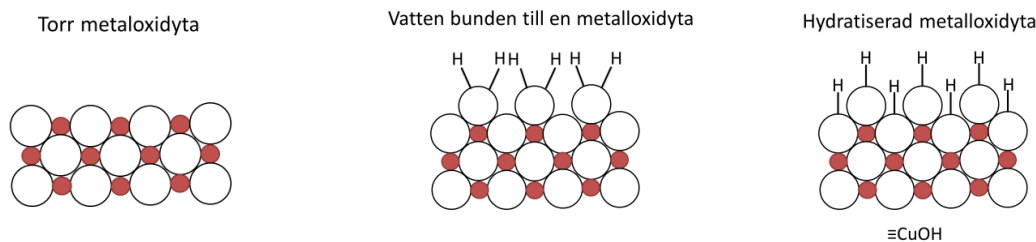


Diagram 5. Standardelektrodpotentialer för halvcellerna $Cu_2O(s)+H_2O/Cu(s)+2OH^-(aq)$ och $O_2(g)+4H^+/2H_2O(l)$ eller $O_2(g)+H_2O/4OH^-(aq)$ visar att metallisk koppar oxideras lätt av syrgas för att i första hand bilda koppar(I)oxid.

Kemi hos metalloxidytor i kontakt med vatten

Då kopparkorrosionen sker på ytan av en metall, är det av stor vikt att förstå kemin som beskriver just metalloxidytor. Metalloxidytor i kontakt med flytande vatten eller vattenånga är normalt hydratiserade, de har bundit sig till vatten i någon form, med ett enskilt lager (ett sk monolager) av hydroxylgrupper.² Det lagret bildas genom att metalljoner i oxidytan i ett första steg binder vattenmolekyler till sig, för att i ett andra steg splittras så att en väteatom binder till en närliggande syreatom. Det betyder att alla syreatomerna i metalloxidytan binder till en väteatom, se Figur 1, varvid OH-grupper bildas.

Det är viktigt att betona att OH-gruppen ska betraktas som ett ytcomplex, och inte som en enskild förening på ytan. Detta ytcomplex, som normalt betecknas $\equiv CuOH$ i fallet av en hydratiserad kopparoxydyta, har både syra- och basegenskaper då den kan både uppta och avge vätejoner (protoner) på samma sätt som svaga syror i vattenlösning. En hydratiserad metalloxidytan i kontakt med vattenlösning fungerar som en två-protonig svag syra; {} betecknar ytkoncentration i en suspension (uppslamning av fasta partiklar i ett lösnings

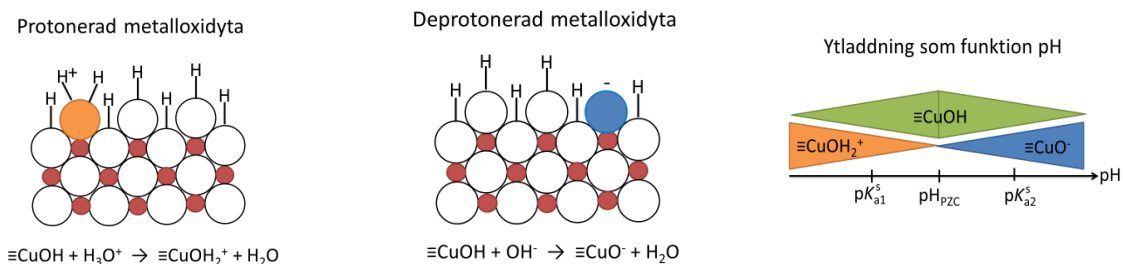


Figur 1. Hydratiseringsprocessen av en metalloxidytta.

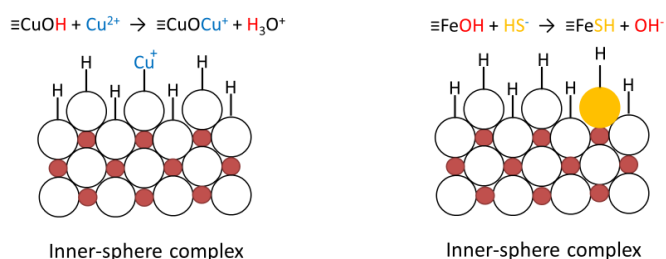
medel), [] koncentration i vattenfasen, och ^s visar att det finns en fast yta med i jämviktsuttrycket. Detta är illustrerat i Figur 1. Detta betyder att en hydratiserad metalloxidytta har en laddning som är direkt beroende på pH-värdet i vattenlösningen. Ytan är positivt laddad i sura lösningar och negativt laddad i alkaliska lösningar. Det pH-värde då antalet positiva och negativa laddningar på ytan är lika (dvs ytan är neutral), benämns "point of zero charge", pH_{PZC}. Ytans syrakonstanter betecknas K_{a1}^s och K_{a2}^s och definieras på följande sätt:



$$\text{pH}_{\text{PZC}} = (\text{p}K_{a1}^s + \text{p}K_{a2}^s)/2$$



Figur 2. Protonerad kopparoxidytta, $\equiv\text{CuOH}_2^+$ (vänster), deprotonerad kopparoxidytta, $\equiv\text{CuO}^-$ (mitten) och ytladdningen hos en hydratiserad kopparoxidytta som funktion av vattenlösningens pH-värde.



Figur 3. Metalljoner, som t.ex. en koppar(II)jon, Cu^{2+} , kan bindas till en hydratiserad kopparoxidytta och en bunden vätejon frigörs (vänster). Negativt laddade joner, som t.ex. vätesulfidjoner, HS^- , kan bindas till en hydratiserad kopparoxidytta och hydroxidjoner frigörs (höger).

pH_{PZC}-värdet för koppar(II)oxid är ca. 9.5,⁵ vilket betyder att en hydratiserad koppar(II)oxid-yta i en neutral vattenlösning har en positiv ytladdning. Det har inte rapporterats något pH_{PZC}-värde för koppar(I)oxid. Både positivt laddade metalljoner och negativt laddade joner (anjoner) kan bindas till en hydratiserad metalloxidytta genom ett utbyte av väte- respektive hydroxidjoner.⁵ Det betyder också att om man surgör en vattenlösning i kontakt med en metalloxid som bundit metalljoner till ytan kommer metalljonerna att delvis frigöras, se Figur 3. På samma sätt kan bundna anjoner frigöras om vattenlösningen görs mer basisk.

Källhänvisningar

1. *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. Haynes, W. M., CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, p. 5-79-5-88.
2. Stumm, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface – Processes at the Mineral-Water and Particle – Water Interface in Natural Systems*. John Wiley & Sons, New York, **1992**, Chap. 2, ISBN 0-471-57672-7.