

ALGEMENE EN
ANORGANISCHE CHEMIE:
REACTIVITEIT EN ANALYSE

Prof. dr. Rik Van Deun

Bachelor of Science in de bio-ingenieurswetenschappen
Academiejaar 2019 – 2020





Algemene en anorganische chemie Reactiviteit van de materie

Prof. dr. Rik Van Deun

1^{ste} Bachelor Bio-ingenieurswetenschappen
Academiejaar 2019–2020

Illustraties & Vormgeving
Leo Bergmans

Deel 2a

Reactiviteit van de materie

Hoofdstuk 15 - Zuren en basen

15.1	Zuur-basetheorie van Arrhenius	15.1
15.2	Zuur-baseconcept van Brønsted-Lowry	15.2
15.2.1	Geconjugerd zuur-basekoppel	15.3
15.2.2	Relatieve zuur-basesterkte	15.4
15.3	Moleculaire structuur en zuursterkte	15.6
15.3.1	Binaire niet-metaalhydriden	15.7
15.3.2	Oxozuren	15.8
15.3.3	Gehydrateerde metaalionen	15.10
15.3.4	Brønstedstikstofbasen	15.11
15.4	Ionenproduct van water - pH-schaal	15.11
15.5	Sterke zuren en basen in water	15.13
15.5.1	Sterk zuur	15.13
15.5.2	Sterke base	15.13
15.6	Zwakke zuren in water	15.14
15.6.1	Monoprotische zwakke zuren	15.14
15.6.2	Polyprotische zwakke zuren	15.15
15.7	Zwakke basen in water	15.18
15.8	Mengsels van zuren of van basen in water	15.20
15.8.1	Oplossing van twee sterke zuren (basen)	15.20
15.8.2	Oplossing van een sterk zuur (base) en een zwak zuur (base)	15.20
15.8.3	Oplossing van twee zwakke zuren(basen)	15.21
15.9	Lewis-zuur-basedefinitie	15.21
15.10	Zuur-base-eigenschappen van zouten	15.23
15.10.1	Zouten van een sterk zuur en een sterke base	15.23
15.10.2	Zouten van een zwak zuur en een sterke base	15.24
15.10.3	Zouten van een sterk zuur en een zwakke base	15.24
15.10.4	Zouten van een zwak zuur en een zwakke base	15.25
15.10.5	Zouten met anionen van een polyprotisch zwak zuur	15.27
15.10.6	Amfolyten	15.28
15.11	Oefeningen	15.31
15.12	Antwoorden	15.36

Hoofdstuk 16 - Ionaire evenwichten in water

16.1	Zuur-basebuffersystemen	16.1
16.1.1	Bufferwerking	16.1
16.1.2	Henderson - Hasselbalchvergelijking	16.2
16.1.3	Buffercapaciteit	16.3
16.1.4	Bereiden van een buffer	16.4
16.2	Zuur-basetitratiecurven	16.4
16.2.1	Zuur-base-indicatoren	16.4
16.2.2	Titratie van een sterk zuur met een sterke base	16.6
16.2.3	Titratie van een zwak zuur met een sterke base	16.9
16.2.4	Titratie van een polyprotisch zuur met een sterke base	16.13
16.2.5	Titratie van een zwakke base met een sterk zuur	16.14
16.3	Weinig oplosbare ionaire verbindingen	16.14
16.3.1	Oplosbaarheidsproduct	16.14
16.3.2	Berekenen van K_s uit oplosbaarheid	16.15
16.3.3	Berekenen van oplosbaarheid uit K_s	16.15
16.3.4	Vorming van een neerslag voorspellen	16.16
16.3.5	Invloed van een gemeenschappelijk ion op de oplosbaarheid	16.16
16.3.6	Invloed van de zuurtegraad	16.17
16.4	Evenwichten met complexe ionen	16.19
16.4.1	Invloed van complexvorming op oplosbaarheid	16.20
16.4.2	Complexe ionen van amfotere hydroxiden	16.20
16.5	Oefeningen	16.22
16.6	Antwoorden	16.24

Hoofdstuk 17 - Chemische thermodynamica

17.1	Terminologie	17.1
17.2	Inwendige energie	17.3
17.3	Eerste hoofdwet van de thermodynamica	17.4
17.4	Reversibele en irreversibele processen	17.7
17.4.1	Reversibel en irreversibel	17.7
17.4.2	Maximale arbeid	17.9
17.5	Enthalpie	17.10
17.6	Thermodynamische standaardtoestand	17.12
17.7	Spontane processen en entropie	17.13
17.8	Tweede hoofdwet van de thermodynamica	17.17
17.9	ΔS en fysische veranderingen in een systeem	17.17
17.9.1	Entropieverandering bij een temperatuursverandering	17.17
17.9.2	Entropieverandering bij een verandering van aggregatietoestand	17.17
17.10	Derde hoofdwet van de thermodynamica	17.18
17.11	Interpretatie van S^0 en ΔS^0	17.19
17.12	Entropieveranderingen in de omgeving	17.21
17.13	Gibbs vrije energie G	17.21
17.14	Factoren die de spontaneïteit verklaren	17.22
17.15	Combinatie van reacties: ΔG^0 - en ΔrG^0 -waarden	17.25
17.16	Verandering van G in functie van druk en concentratie	17.26
17.17	De Gibbs vrije energie en het chemisch evenwicht	17.27
17.18	Temperatuursafhankelijkheid van K	17.31
17.19	Nuttige arbeid van een chemisch proces	17.32
17.20	Oefeningen.....	17.34
17.21	Antwoorden.....	17.37

Hoofdstuk 18 - Elektrochemie

18.1	Galvanische cellen	18.1
18.1.1	Notatie voor een galvanische cel	18.2
18.1.2	Elektromotorische kracht van een galvanische cel	18.3
18.2	Elektrodepotentialen	18.4
18.3	Celspanning, elektrische arbeid, vrije energie en K	18.8
18.4	Invloed van de concentratie op de celspanning	18.10
18.4.1	Potentiaalbetrekking van Nernst	18.10
18.4.2	Concentratiecellen	18.13
18.5	Potentiometrische meting	18.15
18.5.1	pH-metingen	18.15
18.5.2	Ionselectieve elektroden	18.17
18.6	Commerciële voltacellen	18.17
18.7	Corrosie van ijzer	18.20
18.8	Elektrolyse	18.22
18.8.1	Elektrolyse van gesmolten zouten	18.22
18.8.2	Elektrolyse van water	18.22
18.8.3	Elektrolyse van NaCl-oplossing	18.23
18.8.4	Elektrolyse van een zoutmengsel in water	18.25
18.8.5	Wetten van Faraday	18.26
18.8.6	Toepassingen van elektrolyse	18.27
18.9	Oefeningen.....	18.27
18.10	Antwoorden.....	18.31

Hoofdstuk 19 - Elementen en verbindingen in de biosfeer

19.1	Gassen in de atmosfeer	19.3
19.1.1	Zuurstof	19.3
19.1.2	Ozon	19.5
19.1.3	Stikstof	19.7
19.1.4	Stikstofoxide, stikstofdioxide en distikstofmonoxide	19.7
19.1.5	Koolstofdioxide	19.9
19.1.6	Koolstofmonoxide	19.10
19.1.7	Zwaveldioxide en zwaveltrioxide	19.12
19.1.8	Het broeikaseffect	19.13
19.2	Het waterig milieu	19.13
19.2.1	Water als uniek solvent	19.13
19.2.2	Natuurlijk water	19.15
19.2.3	Verwijdering van anorganische zouten	19.17
19.3	Silicaten en aluminaten in de aardbodem	19.20
19.4	Edelgassen	19.21

Hoofdstuk 20 - Industrie en landbouw

20.1	Alkaliproducten	20.1
20.1.1	Calciumoxide	20.1
20.1.2	Cement en beton	20.2
20.1.3	Natriumcarbonaat	20.2
20.1.4	Natriumhydroxide	20.4
20.2	Halogenen	20.4
20.2.1	Oxozuren van chloor	20.4
20.2.2	Broom	20.6
20.2.3	Jood	20.7
20.2.4	Fluor	20.7
20.3	Zwavel en zwavelverbindingen	20.9
20.3.1	Zwavel	20.9
20.3.2	Zwaveloxiden	20.9
20.3.3	Oxozuren van zwavel	20.10
20.3.4	Andere zwavelverbindingen	20.11
20.4	N, P en K in de landbouw	20.12
20.4.1	Ammoniakbereiding	20.12
20.4.2	Salpeterzuur en ammoniumnitraat	20.14
20.4.3	Sulfaten	20.15
20.4.4	Fosfaten	20.15
20.4.5	Kalium	20.16



Algemene en anorganische chemie Analyse

Prof. dr. Ir. Gijs Du Laing

1^{ste} Bachelor Bio-ingenieurswetenschappen
Academiejaar 2019–2020

Illustraties & Vormgeving
Leo Bergmans

Deel 2b

Analyse

Hoofdstuk 21 - Gravimetrie

21.1	Inleiding	21.1
21.2	Praktische gravimetrie	21.1
21.2.1	Eigenschappen van het neerslag	21.1
21.2.2	Mechanismen van precipitatie	21.2
21.2.3	Coprecipitatie en postprecipitatie.....	21.3
21.2.4	Wassen van het neerslag.....	21.3
21.2.5	Drogen of verbranden van het precipitaat	21.4
21.2.6	Stoichiometrie en gravimetrische factoren	21.4
21.3	Voorbeelden	21.5

Hoofdstuk 22 - Volumetrie

22.1	Inleiding	22.1
22.2	Zuur-basetitraties	22.2
22.2.1	Effect van verdunning	22.2
22.2.2	Bepaling van de totale alkaliniteit: TAP en TAM	22.4
22.2.3	Titrimetrische bepaling van ammonium	22.7
22.3	Complexometrische titraties	22.9
22.3.1	Complexen	22.9
22.3.2	Titratie van zink met EDTA	22.10
22.3.3	Indicatoren	22.13
22.3.4	Bepaling van de hardheid van water	22.14
22.4	Neerslagtitraties	22.16
22.4.1	Titratie van chloride met zilver	22.16
22.4.2	Methode van Mohr	22.17
22.4.3	Methode van Volhard	22.17
22.4.4	Methode van Fajans	22.19
22.5	Redoxtitraties	22.20
22.5.1	Redoxreacties	22.20
22.5.2	De Nernstvergelijking	22.21
22.5.3	Verloop van een redoxtitratie.....	22.22
22.5.4	Bepaling van organische koolstof in gronden.....	22.25
22.5.5	Bepaling van opgeloste zuurstof in water.....	22.26
22.5.6	De Karl-Fischer-titratie	22.28

Hoofdstuk 23 – Elektrochemische methoden

23.1	Potentiometrie	23.1
23.1.1	Inleiding	23.1
23.1.2	Algemene principes.....	23.1
23.1.3	Referentie-elektroden.....	23.2
	Kalomelelektrode.....	23.2
	Zilver/zilverchloride-elektrode.....	23.3
23.1.4	Liquid junction-potentialen	23.4
23.1.5	Indicatorelektroden	23.4
	Metallische indicatorelektroden.....	23.4
	Membraanelektroden.....	23.6
	Gasprobes.....	23.10
23.1.6	Directe potentiometrie	23.11
23.1.7	Potentiometrische titraties.....	23.12
23.2	Conductometrie	23.12
23.2.1	Elektrisch geleidingsvermogen	23.14
23.2.2	Toepassingen	23.19

Hoofdstuk 24 – Moleculaire UV/VIS-absorptiometrie

24.1	Inleiding: interactie van elektromagnetische straling met materie	24.1
24.2	Principe van UV/VIS-spectrometrie	24.3
24.3	Gebruik van UV/VIS-spectrometrie in anorganische analyse	24.4
24.4	Kwantitatieve analyse: Wet van Lambert-Beer.....	24.5
24.5	Apparatuur.....	24.10
	24.5.1 Visuele methoden	24.10
	24.5.2 Foto-elektrische apparatuur	24.10
24.6	Toepassingen.....	24.18
	24.6.1 Concentratie meting na vorming van absorberende reactieproducten of complexen.....	24.18
	24.6.2 Gebruik van UV/VIS-detectie in geautomatiseerde analysesystemen.....	24.18
	24.6.3 Fotometrische titraties.....	24.19

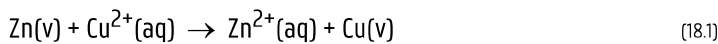
Hoofdstuk 25 – Fluorimetrie & Chemoluminescentie

25.1	Principe	25.1
25.2	Fluorescentie.....	25.2
	25.2.1 Verband met concentratie	25.2
	25.2.2 Meting.....	25.2
	25.2.3 Toepassingen in de anorganische analyse	25.3
25.3	Chemoluminescentie	25.3

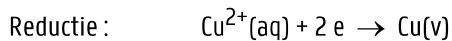
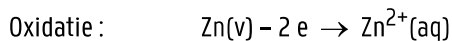
Elektrochemie is de studie van de relaties tussen chemische veranderingen en elektrische arbeid. Er wordt gebruik gemaakt van elektrochemische cellen waarin redoxreacties plaatsgrijpen. Redoxreacties die spontaan verlopen leveren nuttige elektrische arbeid via galvanische cellen of batterijen. In elektrolytische cellen wordt elektrische arbeid gebruikt om niet-spontane reacties uit te voeren. Vele chemische producten worden bereid via elektrolyse.

18.1 Galvanische cellen

Wordt een strookje Zn(v)-metaal gedompeld in een $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ -oplossing, dan treedt er een spontane redoxreactie op waarbij Zn (v) in oplossing gaat terwijl de blauwe kleur van de oplossing afneemt en het roodbruine metallisch Cu (v) zich afzet.



Deze globale reactie bestaat uit 2 deelreacties :

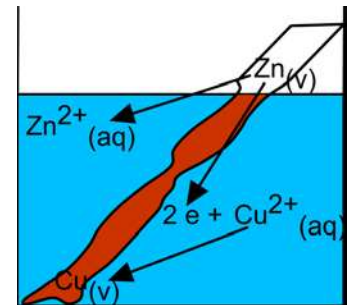


De elektronen worden uitgewisseld waar $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ in fysisch contact komt met Zn(v).

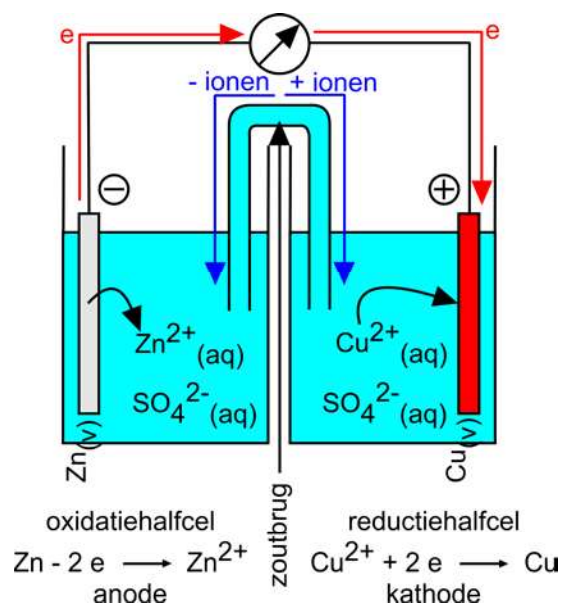
Op deze manier uitgevoerd levert deze reactie evenwel geen nuttige arbeid. Dezelfde reactie kan in een **galvanische cel of Volta-cel** worden uitgevoerd, die bestaat uit twee halfcellen waarin telkens één deelreactie optreedt (Figuur 18.1). In de eerste halfcel is een Zn-staaf gedompeld in $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$; in de tweede halfcel is een Cu-staaf gedompeld in $\text{CuSO}_4(\text{aq})$. Beide halfcellen zijn **inwendig** verbonden door een **zoutbrug** (vb. een gel doordrenkt met $\text{KNO}_3(\text{aq})$ of $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$) waardoorheen ionen kunnen migreren.

Wanneer beide halfcellen **uitwendig** via een metallische geleider, vb. een koperdraad, worden verbonden dan gaat de opgegeven reactie spontaan door: de Zn-staaf gaat in oplossing en $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ -ionen zetten zich af op de Cu-staaf. Hierbij stromen elektronen van de Zn-halfcel via de metallische geleider naar de Cu-halfcel. Omdat de oplossing in elke halfcel neutraal zou blijven, migreren anionen (NO_3^- en

SO_4^{2-}) van de Cu-halfcel naar de Zn-halfcel en migreren kationen (K^+ en Zn^{2+}) in omgekeerde richting. De Zn-elektrode wordt door de oxidatie $\text{Zn} - 2e$ (af te geven aan de elektrode) $\rightarrow \text{Zn}^{2+}$ **negatief** opgeladen en wordt de **anode** genoemd. De Cu-elektrode wordt door de reductie $\text{Cu}^{2+} + 2e$ (op te nemen uit de elektrode) $\rightarrow \text{Cu}$ **positief** opgeladen en wordt de **kathode** genoemd. Het teken van de elektrode wordt dus bepaald door de deelreactie die erop plaatsgrijpt!



18

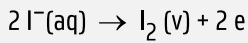


Figuur 18.1 - Galvanische cel geconstrueerd voor de Zn/Cu²⁺-redoxreactie

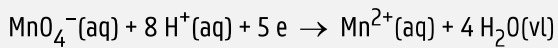
In de Zn/Cu-galvanische cel zijn de Zn- en de Cu-elektroden **actieve elektroden** aangezien ze zelf deelnemen in een deelreactie. Bij vele redoxreacties zijn er echter geen reactiecomponenten die als elektrode in een halfcel kunnen functioneren. Men gebruikt dan **inerte** of **inactieve elektroden** zoals Pt (v) of C (grafiet, v) om de elektronen in of uit een halfcel te geleiden.

Galvanische cel (Figuur 18.2) met

anode halfcel

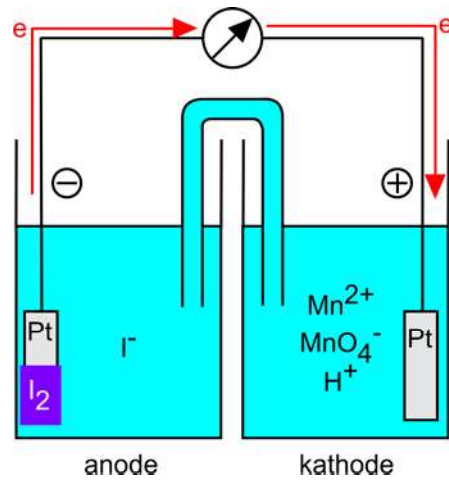


kathode halfcel



In beide halfcellen zit een inerte Pt-elektrode.

18



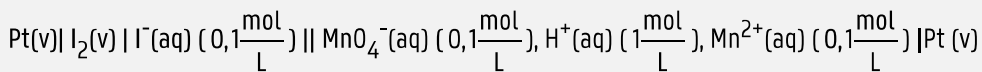
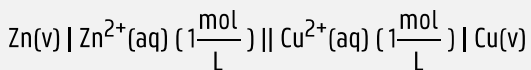
Figuur 18.2 - Galvanische cel met inerte platina-elektroden

18.1.1 Notatie voor een galvanische cel



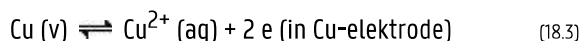
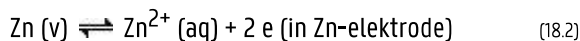
De halfcel waarin de oxidatie gebeurt, staat links; de halfcel waarin de reductie gebeurt, staat rechts. Een dubbele verticale lijn scheidt beide halfcellen. Een enkelvoudige verticale lijn stelt een fasegrens voor. De fase-aanduidingen (v, vl, aq, g) horen bij elke component. De elektroden staan uiterst links en rechts.

Voor componenten in oplossing wordt veelal ook de molaire concentratie aangeduid.



18.1.2 Elektromotorische kracht van een galvanische cel

Beschouw de Zn/Cu-galvanische cel waarbij de elektroden niet verbonden zijn en er geen reactie optreedt. In elke halfcel is het metaal van de elektrode in evenwicht met de metaalionen in de oplossing en de elektronen in de elektrode.



Uit de richting van de spontane reactie 18.1 kan afgeleid worden dat Zn zijn elektronen gemakkelijker afgeeft dan Cu, zodat evenwicht 18.2 meer naar rechts ligt dan evenwicht 18.3: de "elektronendruk" in de Zn-halfcel is groter dan in de Cu-halfcel. Dit "drukverschil" manifesteert zich als de **elektromotorische kracht** (emk) of de **celspanning** van de cel: E_{cel}

Worden beide elektroden met elkaar verbonden via een uitwendig circuit, dan stromen elektronen onder invloed van de celspanning van de Zn-halfcel naar de Cu-halfcel, waarbij de vrije energieverandering ΔG van de spontane reactie 18.1 omgezet wordt in kinetische energie voor de elektronen die door het uitwendig circuit bewegen. Deze kinetische energie is recht evenredig met de celspanning en kan omgezet worden in **nuttige arbeid**. Voor een spontane reactie geassocieerd met een positieve E_{cel} is $\Delta G < 0$.

De SI-eenheid voor elektrische potentiaal is de **volt** (V). Bij definitie is de celspanning van een galvanische cel gelijk aan 1 V als een arbeid van 1 J geleverd wordt door 1 coulomb (C) aan verplaatste lading.

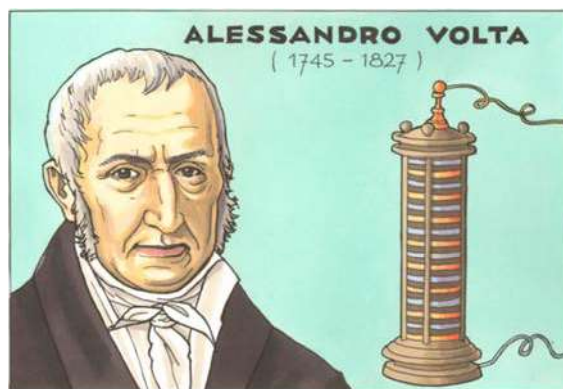
$$1 \text{ V} = 1 \frac{\text{J}}{\text{C}} \quad (18.4)$$

De celspanning kan stroomloos gemeten worden met een potentiometer (zie fysica) of met een digitale voltmeter met hoge weerstand. Zijn in een galvanische cel alle reagentia en producten aanwezig onder standaardcondities (zie thermodynamica), dan wordt de **standaardcelspanning** of de **standaard elektromotorische kracht** E_{cel}° gemeten.

Cu / Zn-galvanische cel

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = 1,10 \text{ V als } [\text{Cu}^{2+}] \text{ en } [\text{Zn}^{2+}] = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

met eigenschappen van een ideale oplossing.



Italië

Maakt in 1800 een apparaat dat een ononderbroken elektrische stroom kon afgeven. Het bestaat uit een aantal kommen gevuld met een zoutoplossing en verbonden met koperen en zinken draden. Later maakte hij een eenvoudiger ontwerp uit plaatjes van koper en zink, gescheiden door een schijfje karton gedrenkt in een zoutoplossing: de Zuil van Volta, voorloper van de moderne batterij.

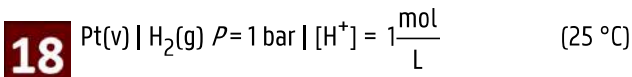
18

Een galvanische cel levert spontaan elektrische stroom totdat voor het systeem $\Delta G = 0$. Op dat moment wordt ook $E_{\text{cel}} = 0 \text{ V}$.

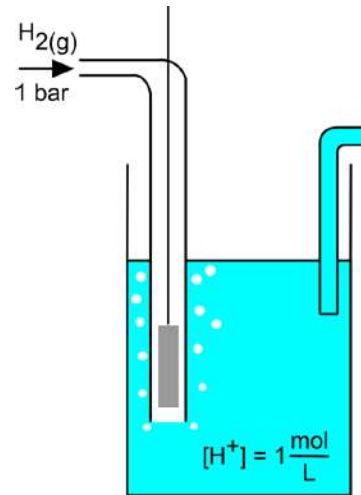
18.2 Elektrodepotentialen

De reactie in een galvanische cel is steeds een redoxreactie die kan opgesplitst worden in 2 deelreacties (halfreacties). Daarom is het handig de celspanning te zien als een verschil tussen twee **halve-cel-potentialen** of **elektrodepotentialen**. Aangezien een elektrodepotential van een halfcel alleen te meten is t.o.v. een tweede halfcel, moet men aan een gekozen halfcel arbitrair een vaste elektrodepotential toe wijzen.

De gekozen standaardelektrode is de standaard-waterstofelektrode (SHE) (Figuur 18.3), afgekort als:



die bestaat uit een inerte Pt-elektrode waarrond $\text{H}_2(\text{g})$ borrelt onder $p=1$ bar en gedompeld in een oplossing van $\text{H}^+(\text{aq})$ met $[\text{H}^+] = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.



Figuur 18.3 - Standaard-waterstofelektrode

Aan deze halfcel kent men bij $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ een standaard elektrodepotential $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,000 \text{ V}$ (exact) toe.

De standaardelektrodepotential van elke andere halfcel wordt dan bepaald door een galvanische cel te construeren met de standaardwaterstofelektrode en de celspanning E_{cel}^0 te meten. De standaardelektrodepotential van de andere halfcel E^0 wordt berekend voor de halfreactie opgeschreven als een **reductie**. De E^0 -waarden voor deze halfreacties worden **standaardreductiepotentialen** genoemd.

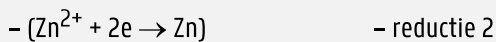
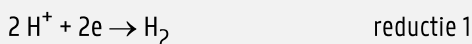
Galvanische cel opgebouwd met de standaardwaterstofelektrode en de $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$ -halfcel met $[\text{Zn}^{2+}] = 1,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

De spontane celreactie (experimenteel waar te nemen) is



met $E_{\text{cel}}^0 = 0,762 \text{ V}$ ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$).

De celreactie wordt opgesplitst als:



Let op de **conventie** om elke halfreactie als **reductie** op te schrijven!

Er geldt dan:

$$E_{\text{cel}}^0 = E_{\text{red1}}^0 - E_{\text{red2}}^0$$

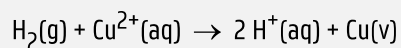
$$0,762 \text{ V} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

$$0,762 \text{ V} = 0,000 \text{ V} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,762 \text{ V}$$

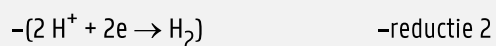
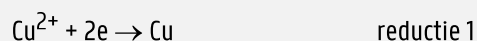
Galvanische cel opgebouwd met de standaardwaterstofelektrode en de Cu / Cu²⁺-halfcel met [Cu²⁺] = 1,00 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

De spontane celreactie (experimenteel waar te nemen) is:



met $E_{\text{cel}}^{\circ} = 0,342 \text{ V}$ (25 °C).

De celreactie wordt opgesplitst als:



Er geldt dan:

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = E_{\text{red1}}^{\circ} - E_{\text{red2}}^{\circ}$$

$$0,342 \text{ V} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ}$$

$$0,342 \text{ V} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - 0,000 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,342 \text{ V}$$

18

Tabel 18.1 geeft de standaardreductiepotentiaal van een reeks halfreacties genoteerd als **reducties** relatief t.o.v. de standaardwaterstofelektrode. Zij zijn gerangschikt volgens toenemende E° .

Oxidans			Reductans		E^0 (V)
Zwak	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}$	\rightleftharpoons	$\text{Ca}(\text{v})$	Sterk	-2,868
	$\text{Na}^+(\text{aq}) + 1\text{e}$	\rightleftharpoons	$\text{Na}(\text{v})$		-2,710
	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}$	\rightleftharpoons	$\text{Al}(\text{v})$		-1,662
	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}$	\rightleftharpoons	$\text{Zn}(\text{v})$		-0,762
	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}$	\rightleftharpoons	$\text{Pb}(\text{v})$		-0,126
	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2(\text{g})$		0,000
	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}(\text{v})$		+0,342
	$\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}$	\rightleftharpoons	$2\text{I}^-(\text{aq})$		+0,536
	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}$	\rightleftharpoons	$\text{Ag}(\text{v})$		+0,800
	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}$	\rightleftharpoons	$2\text{H}_2\text{O}$		+1,229
	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}$	\rightleftharpoons	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$		+1,507
Sterk	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}$	\rightleftharpoons	$2\text{F}^-(\text{aq})$	Zwak	+2,866

Tabel 18.1 - Standaardreductiepotentialen bij 25 °C

De halfreacties bovenaan in de tabel (met de meest negatieve E^0) hebben de kleinste tendens om door te gaan als reductie terwijl deze onderaan de tabel (met de meest positieve E^0) de grootste tendens hebben om door te gaan als reductie. Alle hoofdcomponenten links van het evenwichtsteken zijn **oxidantia**. De sterkste oxidantia staan dus onderaan links ($\text{F}_2(\text{g})$, $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$, ...). Alle hoofdcomponenten rechts van het evenwichtsteken zijn **reductantia**. De sterkste reductantia staan dus bovenaan rechts ($\text{Ca}(\text{v})$, $\text{Na}(\text{v})$, ...). Dit betekent ook dat hoe sterker het oxiderend vermogen is van een oxidans, des te zwakker het reducerend vermogen van het corresponderend reductans.

Oxiderend vermogen: $\text{F}_2(\text{g}) > \text{MnO}_4^-(\text{aq}) > \text{I}_2(\text{aq})$

Reducerend vermogen: $\text{F}^-(\text{aq}) < \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) < \text{I}^-(\text{aq})$

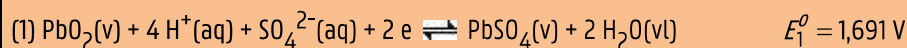
De E^0 -waarden in tabel 18.1 (zie ook Deel 3) kunnen gebruikt worden om

1. E_{cel}^0 te berekenen van een galvanisch element opgebouwd met 2 halfcelreacties
2. te bepalen in welke richting een bepaald redoxreactie spontaan zal doorgaan.

Toepassing 18.1

Een galvanische cel wordt geconstrueerd met een Pb-elektrode en een PbO₂-elektrode, beide gedompeld in H₂SO₄(aq) en in contact met PbSO₄(v).

De reductiehalfreacties zijn :



Van beide reductiehalfreacties gaat deze met de grootste E^0 door als reductie, terwijl de andere dan doorgaat als oxidatie. Aangezien $E_1^0 > E_2^0$ gaat (1) door als reductie en gaat (2) door als oxidatie.

E_{cel}^0 is dan gelijk aan:

$$\begin{aligned} E_{\text{cel}}^0 &= E_{\text{red}}^0 \text{ van de stof die gereduceerd wordt} - E_{\text{red}}^0 \text{ van de stof die geoxideerd wordt} \\ &= E_1^0 - E_2^0 \\ &= 1,691 \text{ V} - (-0,351 \text{ V}) = 2,042 \text{ V} \end{aligned}$$

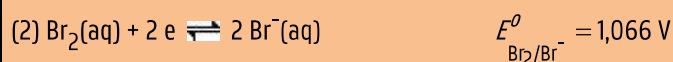
18**Toepassing 18.2**

Reductiepotentialen kunnen ook gebruikt worden om te voorspellen welke redoxreactie spontaan zal optreden, ook al maken de componenten geen deel uit van een galvanische cel. De procedure steunt op het feit dat de halfreactie met de meest positieve (of minst negatieve) reductiepotentiaal altijd doorgaat als reductie terwijl de andere halfreactie dan verplicht wordt door te gaan als oxidatie.

Toepassing 18.3

Welke reactie gaat spontaan door als Cl₂ en Br₂ toegevoegd worden aan een oplossing die zowel Cl⁻ als Br⁻ bevat (onder standaardcondities) ?

De mogelijke reductiereacties zijn :



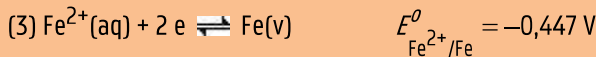
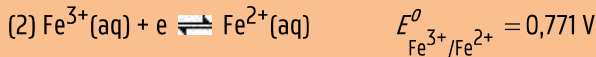
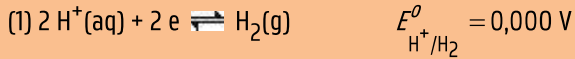
Aangezien $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 > E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0$ gaat reactie 1 door als reductie en reactie 2 als oxidatie. De spontane redoxreactie is dan



Toepassing 18.4

Kan Fe (v) stapsgewijs via Fe²⁺ geoxideerd worden tot Fe³⁺ met HCl(aq) (onder standaardcondities)?

De mogelijke reductiereacties zijn :

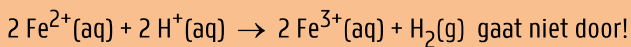
**18**

Om Fe te oxideren moeten H⁺-ionen gereduceerd worden tot H₂. Dus moet $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 > E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$ voor de oxidatie van

Fe → Fe²⁺, en moet $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ ook groter zijn dan $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ voor de verdere oxidatie van Fe²⁺ → Fe³⁺. Aangezien

$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 > E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 > E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$ kan alleen de oxidatie van Fe → Fe²⁺ spontaan doorgaan.

Netto spontane redoxreactie:

**Toepassing 18.5****18.3 Celspanning, elektrische arbeid, vrije energie en *K***

In een galvanische cel grijpt een spontane elektrochemische reactie plaats waarvoor $E_{\text{cel}} > 0$ en $\Delta G < 0$ en waarbij elektrische arbeid geleverd wordt aan de omgeving zodat $w < 0$ (een lamp brandt, een startmotor slaat aan, een draagbare PC functioneert, ...). Aangezien elektrische potentiaal of elektrische spanning gedefinieerd werd als de arbeid betrokken bij de verplaatsing van 1 Coulomb aan lading (zie vergelijking 18.4) geldt er :

$$E_{\text{cel}} = \frac{\text{arbeid (J)}}{\text{lading (C)}} = \frac{-w}{q}$$

met q de verplaatste lading. Omvorming levert

$$w = -E_{\text{cel}} \cdot q$$

of

$$-w = E_{\text{cel}} \cdot q$$

$-w$ stelt dan in feite de arbeid voor die de omgeving kan ontvangen.

Als E_{cel} maximaal is (te meten zonder stroomverlies met een tegenelektromotorische kracht die infinitesimaal kleiner is dan E_{cel} , in feite **de reversibele weg**; *uitleg in de les*), zal $-w$ maximaal zijn:

$$-w_{\text{max}} = E_{\text{cel,max}} \cdot q$$

Drukt men q uit als $n(\text{mol}) \cdot F \left(\frac{\text{coulomb}}{\text{mol}} \right)$ dan heeft men :

$$-w_{\text{max}} = E_{\text{cel,max}} \cdot n \cdot F \quad (18.5)$$

met n het aantal mol e getransfereerd

en F de faraday ($= 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$) of de lading van 1 mol e.

18

Toepassing 18.6

Thermodynamisch geldt (zie § 17.19)

$$\Delta G = w_{\text{max}}$$

Combinatie met 18.5 geeft voor een galvanische cel:

$$\Delta G = -E_{\text{cel,max}} \cdot n \cdot F$$

In de veronderstelling dat elke berekende celspanning de maximale celspanning is, vervalt de subscript "max", zodat finaal :

$$\Delta G = -E_{\text{cel}} \cdot n \cdot F \quad (18.6)$$

Onder standaardomstandigheden geldt dan :

$$\Delta G^0 = -E_{\text{cel}}^0 \cdot n \cdot F \quad (18.7)$$

Via 18.6 of 18.7 kunnen voor een redoxreactie ΔG of ΔG^0 berekend worden door experimenteel E_{cel} of E_{cel}^0 te meten wanneer deze redoxreactie in een galvanische cel spontaan verloopt.

Toepassing 18.7

Combinatie van vergelijking 18.7 met vergelijking 17.34 geeft

$$E_{\text{cel}}^0 \cdot n \cdot F = RT \ln K$$

zodat

$$E_{\text{cel}}^0 = \frac{RT}{n \cdot F} \ln K \quad (18.8)$$

Vergelijking 18.8 laat toe de K -waarde voor een redoxreactie te berekenen door experimenteel E_{cel}° te meten van een galvanische cel opgebouwd met de componenten van de redoxreactie.

De volgende relaties bestaan dus tussen ΔG° , E_{cel}° en K :

$$\Delta G^{\circ} \leftrightarrow K \quad : \quad \Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

$$\Delta G^{\circ} \leftrightarrow E_{\text{cel}}^{\circ} \quad : \quad \Delta G^{\circ} = -E_{\text{cel}}^{\circ} \cdot n \cdot F$$

$$E_{\text{cel}}^{\circ} \leftrightarrow K \quad : \quad E_{\text{cel}}^{\circ} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln K$$

18 Vergelijking 18.8 met ingevulde waarden voor R en F en met $T = 298,15$ K geeft :

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = \frac{8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 2,303}{n \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \log K = \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log K \quad (18.9)$$

en

$$\log K = \frac{n \cdot E_{\text{cel}}^{\circ}}{0,059 \text{ V}} \quad (18.10)$$

Toepassing 18.8

Toepassing 18.9

Probleem 18.10

18.4 Invloed van de concentratie op de celspanning

18.4.1 Potentiaalbetrekking van Nernst

Uit de thermodynamica volgt dat voor een reductiehalfreactie of voor een globale redoxreactie in elke situatie geldt :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln Q$$

met Q het concentratie- of drukquotiënt van de situatie. Combinatie met vergelijkingen 18.6 en 18.7 geeft

$$-E n F = -E^{\circ} n F + RT \ln Q$$

of

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (18.10)$$

Vergelijking 18.10 wordt de **nernstvergelijking** genoemd. Bij 25 °C wordt deze vergelijking:

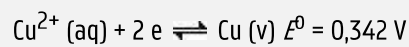


$$E = E^0 - \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log Q \quad (18.11)$$

Conform de thermodynamische invulling van Q

- wordt voor opgeloste stoffen de molaire concentratie in $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ gebruikt
- wordt voor gasen de partiële druk ingevoerd
- wordt voor zuivere vaste stoffen of vloeistoffen de activiteit gelijkgesteld aan 1 (zie heterogene evenwichten).

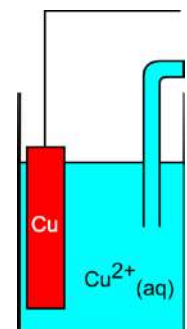
Een koperstaaf in een $0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ CuSO}_4 \text{ (aq)}$



$$E = 0,342 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

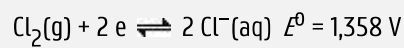
$$= 0,342 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,2}$$

$$= 0,321 \text{ V}$$



18

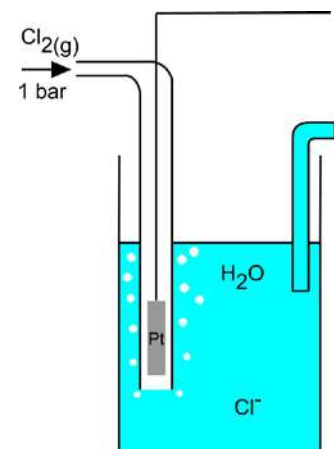
Een Pt-elektrode waarrond $\text{Cl}_2 \text{ (g)}$ borrelt bij $p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ bar}$ in $0,50 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ NaCl (aq)}$.



$$E = 1,358 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{p_{\text{Cl}_2}}$$

$$= 1,358 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{(0,5)^2}{1}$$

$$= 1,376 \text{ V}$$

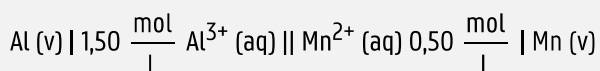


Opgelet

P_{Cl_2} opnemen in de nernstvergelijking en niet $[\text{Cl}_2(\text{g})]$; de standaardtoestand van een gas is deze onder $P = 1 \text{ bar}$!

18

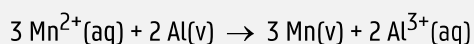
Een galvanische cel



waarvoor $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ} = -1,662 \text{ V}$ en $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\circ} = -1,18 \text{ V}$

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = -1,18 \text{ V} - (-1,662 \text{ V}) = 0,48 \text{ V}$$

De globale spontane celreactie is



met uitwisseling van 6 mol e zodat

$$\begin{aligned} E_{\text{cel}} &= E_{\text{cel}}^{\circ} - \frac{0,059 \text{ V}}{6} \log \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Mn}^{2+}]^3} \\ &= 0,48 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{6} \log \frac{(1,5)^2}{(0,5)^3} \\ &= 0,47 \text{ V} \end{aligned}$$

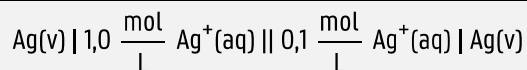
De celspanning verandert slechts zeer weinig bij afwijking van de standaardcondities. De elektrodepotentialen of de celspanning die berekend worden met de nernstvergelijking zijn steeds de maximale waarden vooraleer stroom doorheen het circuit is gegaan. Naarmate stroom geleverd wordt, ontladde de galvanische cel waarbij de concentraties van de componenten veranderen. Daardoor vermindert de celspanning. Conform de thermodynamica ontladde een galvanische cel spontaan tot wanneer een dynamische evenwichtstoestand is bereikt. Op dat ogenblik worden ΔG en E_{cel} gelijk aan nul, en wordt het evenwichtsquotiënt Q gelijk aan K . Op dat ogenblik is de galvanische cel "plat". De cel kan geen arbeid meer verrichten.

Opmerking

Een galvanische cel valt ook "plat" als één van de reagentia is weggereageerd. Hier geldt dus ook het principe van het beperkend reagens.

18.4.2 Concentratiecellen

Concentratiecellen zijn galvanische cellen waarbij de halfcellen dezelfde componenten bevatten maar in een verschillende concentratie.



De potentiaal van de twee cellen wordt berekend met de nernstvergelijking voor



$$E_1 = 0,800 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{1,0} = 0,800 \text{ V}$$

$$E_2 = 0,800 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{0,1} = 0,741 \text{ V}$$

Daar $E_1 > E_2$ grijpt in halvecel 1 de reductie plaats en in halvecel 2 de oxidatie.

$$E_{\text{cel}} = 0,800 \text{ V} - 0,741 \text{ V} = 0,059 \text{ V}.$$

18

De celspanning van concentratiecellen is doorgaans klein.

Concentratiecellen hebben diverse toepassingen (zie ook § 18.5) en kunnen o.a. gebruikt worden om de evenwichtsconstante te bepalen van een niet-redoxreactie.

Het doorgeven van signalen doorheen zenuwen berust op de werking van het concentratiecelfenomeen tussen binnen- en buitenkant (membraan) van zenuwcellen.

Toepassing 18.11

Een loodstaaf gedompeld in 500 mL $0,90 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ en een tinstaaft gedompeld in 1000 mL $0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ worden geschikt met elkaar verbonden tot een galvanische cel.

Gegeven: $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,138 \text{ V}$ en $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ V}$

Gevraagd

- Schets de galvanische cel en duidt aan: anode, kathode, positieve en negatieve elektrode, de elektronenstroom buiten de cel, de beweging van de Pb^{2+} - en de Sn^{2+} -ionen in de cel.
- Bereken E_{cel}^0 en E_{cel} bij de start van de ontlading en geef de spontane celreactie.
- Bereken $\Delta_r G^0$ en $\Delta_r G$.
- Bereken $[\text{Sn}^{2+}]$ en $[\text{Pb}^{2+}]$ als de cel "leeggelopen" is.

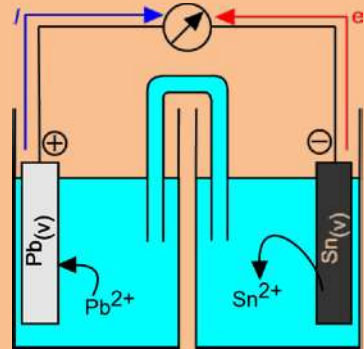
Oplossing

1)

Pb-halve cel: reductie onder standaard voorwaarden, kathode, positief

Sn-halve cel: oxidatie onder standaard voorwaarden, anode, negatief

e-stroom van anode naar kathode

 $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{kathode}; \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{anode}.$ 

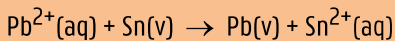
2)

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ}$$

$$= -0,126 \text{ V} - (-0,138 \text{ V})$$

$$= 0,012 \text{ V}$$

Celreactie



$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^{\circ} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{0,10}{0,90} = 0,040 \text{ V}$$

$$3) \quad \Delta_r G^{\circ} = -E_{\text{cel}}^{\circ} \cdot n \cdot F = -0,012 \text{ V} \cdot 2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = -2316 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_r G = -E_{\text{cel}} \cdot n \cdot F = -0,040 \text{ V} \cdot 2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = -7719 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

4) Als de cel "plat" is, is $E_{\text{cel}} = 0 \text{ V}$. Stel dat op dat ogenblik $2x \text{ mol e}$ zijn getransfereerd, dan geldt

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,500 \text{ L} \cdot 0,90 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - x \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = \frac{0,45 - x \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = (0,90 - 2x) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{1,000 \text{ L} \cdot 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} + x \text{ mol}}{1,000 \text{ L}} = \frac{0,10 + x \text{ mol}}{1,000 \text{ L}} = (0,10 + x) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

zodat

$$E_{\text{cel}} = 0 \text{ V} = E_{\text{cel}}^{\circ} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{0,10 + x}{0,90 - 2x} = 0,012 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{0,10 + x}{0,90 - 2x}$$

Dit geeft:

$$\log \frac{0,10 + x}{0,90 - 2x} = \frac{0,012 \text{ V} \cdot 2}{0,059 \text{ V}} = 0,407$$

$$\frac{0,10 + x}{0,90 - 2x} = 2,55$$

$$x = 0,360$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,45 - 0,360 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 0,18 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{0,10 + 0,360 \text{ mol}}{1,000 \text{ L}} = 0,46 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Toepassing 18.12

18

18.5 Potentiometrische metingen

Daar de celspanning functie is van de concentraties van de componenten in beide halfcellen, vormt dit de basis voor de potentiometrische methode om de concentratie van redoxbestanddelen te meten.

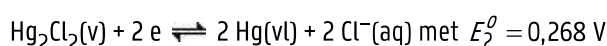
18.5.1 pH-metingen

De pH van een waterige oplossing kan in principe bepaald worden door het meten van de celspanning van de volgende cel:



De rechterhalfcel bestaat uit een Pt-elektrode in contact met Hg(vl) en Hg₂Cl₂(v) en gedompeld in een verzadigde oplossing van KCl. De linkerhalfcel is een waterstofelektrode gedompeld in de oplossing met te meten [H⁺].

In de rechterhalfcel (2) geldt volgend evenwicht :



$$\text{met } E_2 = 0,268 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 = 0,240 \text{ V} \text{ als de oplossing verzadigd is met KCl (ongeveer } 3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}).$$

Deze elektrode wordt een **kalomelektrode** genoemd en fungeert als **referentie-elektrode**.

In de linkerhalfcel (1) geldt:

$$E_1 = 0,000 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = 0,059 \text{ V} \cdot \log [\text{H}^+] \text{ als } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}.$$

De celspanning is dan

$$E_{\text{cel}} = E_2 - E_1$$

$$E_{\text{cel}} = 0,240 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \log [\text{H}^+] = 0,240 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

of

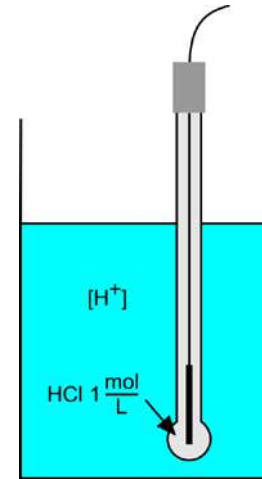
$$\text{pH} = \frac{E_{\text{cel}} - 0,240 \text{ V}}{0,059 \text{ V}}$$

E_{cel} wordt met een potentiometer of met een digitale voltmeter (pH-meter) gemeten.

Routinemetingen met een waterstofelektrode zijn niet praktisch. Daarom wordt zij vervangen door een glaselektrode. Deze bestaat uit een Ag/AgCl-halfcel (zilverplaatje bedekt met zilverchloride) gedompeld in een HCl-oplossing met vaste concentratie

18

(gewoonlijk $1,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) en afgesloten met een dunne (0,06 mm) glazen membraan die gevoelig is voor H^+ -ionen.



De potentiaal die door de glaselektrode wordt aangenomen is functie van de $[\text{H}^+]$ van de oplossing waarin ze wordt gebracht.

Men bewijst dat

$$E_{\text{glas}} = E_{\text{glas}}^0 - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

Gebruikt men een kalomelektrode als referentie-elektrode en stelt men

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{glas}} - E_{\text{ref}} = E_{\text{glas}}^0 - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} - E_{\text{ref}} = E_{\text{cel}}^0 - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

met

$$E_{\text{cel}}^0 = E_{\text{glas}}^0 - E_{\text{ref}}$$

dan geldt er:

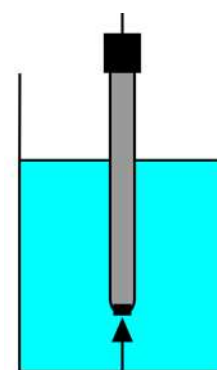
$$\text{pH} = \frac{E_{\text{cel}}^0 - E_{\text{cel}}}{0,059 \text{ V}} \quad (18.12)$$

De waarde voor E_{cel} wordt op de pH-meter afgelezen wanneer beide elektroden in de oplossing gedompeld zijn. De omrekening naar pH via vergelijking 18.12 wordt door de pH-meter automatisch uitgevoerd. De waarde van E_{cel}^0 in vergelijking 18.12 wordt vooraf bepaald door ijking van de pH-meter met 1 of meerdere bufferoplossingen met gekende pH (kalibratie van de pH-meter).

18.5.2 Ionselectieve elektroden

Door de samenstelling van het glas van een glaselektrode aan te passen, bekomt men glaselektroden die gevoelig zijn voor andere ionen dan H^+ -ionen, vb. Na^+ , Li^+ , NH_4^+ : ionselectieve elektroden. Door vervanging van de glasmembraan door gepaste kristallijne weinig oplosbare verbindingen, bekomt men "solid-state"-elektroden die gevoelig zijn voor o.a. Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , NO_3^- of S^{2-} .

Voor al deze elektroden geldt een analoge Nernstvergelijking voor de relatie tussen de celspanning en de concentratie van het te bepalen ion. Dergelijke elektroden worden voor allerlei toepassingen gebruikt (waterkwaliteitscontrole, ...)



iongevoelig kristal
solid state elektrode

18

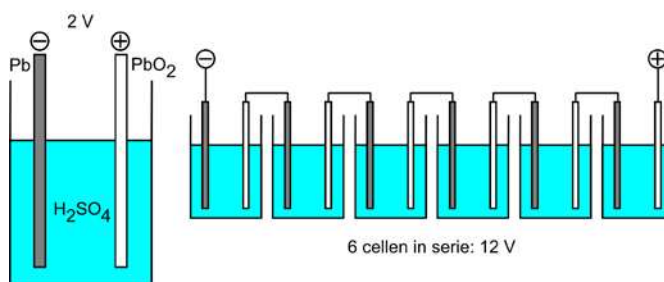
18.6 Commerciële voltacellen

Een commerciële voltacel of batterij is één of een groep in serie geschakelde galvanische cellen. Zij zijn een bron van directe, verplaatsbare elektrische energie, onmisbaar in de huidige samenleving. Nieuwe types komen voortdurend op de markt.

Loodaccumulator

Deze is gewoonlijk opgebouwd uit 6 cellen die elk bestaan uit:

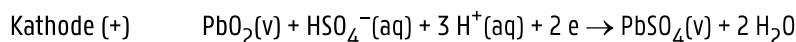
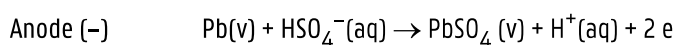
1. een loodrooster gevuld met sponsachtig Pb als anode
2. een loodrooster gevuld met sponsachtig PbO_2 als kathode (Figuur 18.4).



Beide elektroden zijn gedompeld in 38% $H_2SO_4(aq)$.

Figuur 18.4 - De loodaccumulator: een combinatie in serie van 6 cellen; de totale celspanning bedraagt 12 V.

De volgende elektrode reacties treden op:



De cel levert een celspanning van ongeveer 2 V zodat de totale batterijspanning 12 V bedraagt. Bij ontlading wordt H_2SO_4 verbruikt zodat de dichtheid van de elektrolytoplossing afneemt. Het gevormde $PbSO_4$ blijft vastgehecht aan het loden rooster.

De batterij is oplaadbaar door een externe stroombron waardoor de reacties omgekeerd worden. De batterij in een auto wordt continu heropgeladen door de alternator aangedreven door de motor.

Bij het opladen wordt water geëlektrolyseerd tot H_2 en O_2 . Dit houdt explosiegevaar in. Deze elektrolyse wordt in nieuwe types batterijen onderdrukt door roosters te gebruiken die een legering van Pb en Ca bevatten. Een batterij heeft een levensduur van 3-5 jaar.

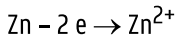


Droge cellen

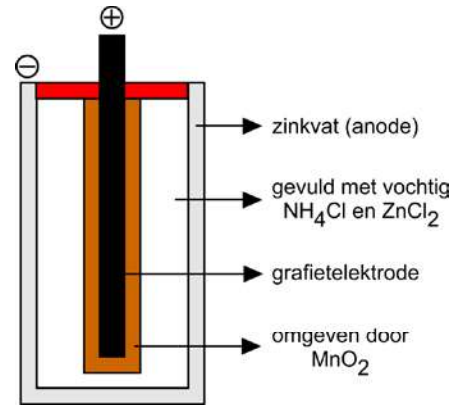
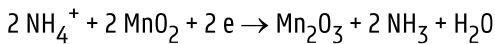
Droge cellen leveren een spanning van 1,25 à 1,50 V. Er bestaan verschillende types.

Leclanché-element (Figuur 18.5)

Anodereactie



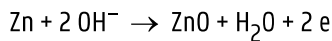
Kathodereactie



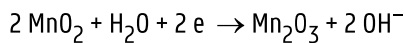
Figuur 18.5 - Leclanché-element

18 Alkalische batterij

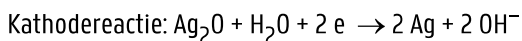
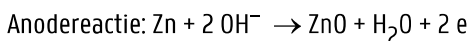
Anodereactie



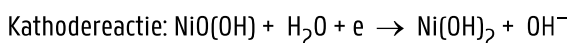
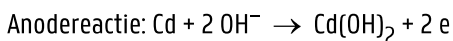
Kathodereactie



Deze batterij heeft een langere levensduur omdat de zinkanode minder snel wegcorrodeert in alkalisch milieu.

Zilvercel

De celspanning is 1,6 V. Ze worden gebruikt in uurwerken, hartpacemakers, hoorapparaten, afstandsbedieningen, ... Zij vervangen de vroegere kwikbatterijtjes die om milieuredenen nu minder gebruikt worden.

Nikkel-cadmiumbatterij

Deze batterij heeft een celspanning van 1,4 V en is oplaadbaar omdat de producten aan de elektroden blijven kleven. Toepassingen in elektrische boormachines, videorecorders, scheerapparaten, ...

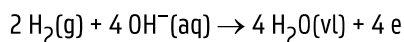
Nieuwe ontwikkelingen doen zich voor, vb. Li/I₂ of Li/metaalhydridebatterijen (vb. in gsm-toestellen).



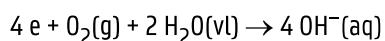
Brandstofcellen

Het zijn galvanische cellen waarin de reagentia continu worden aangevoerd. Figuur 18.6 geeft een schematische voorstelling van een H_2/O_2 -brandstofcel.

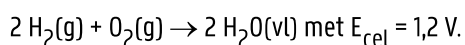
Anodereactie



Kathodereactie

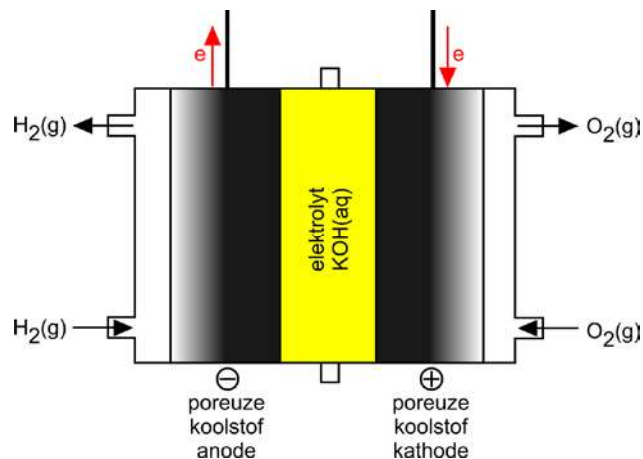
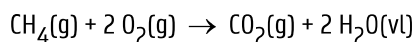
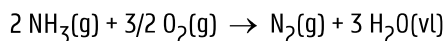


De celreactie is dus



Deze brandstofcel levert dus water en elektriciteit. Zij wordt o.a. toegepast in de ruimtevaart en de auto-industrie (ontwikkeling van elektrisch aangedreven auto's). De cel is zeer efficiënt (75% van de theoretische ΔG). Nadelen zijn: (1) geen opslag van energie ; (2) dure elektroden met beperkte levensduur.

Celreacties in andere brandstofcellen:



Figuur 18.6 - Brandstofcel

18

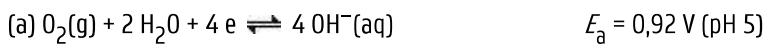


18.7 Corrosie van ijzer

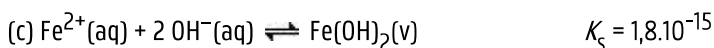
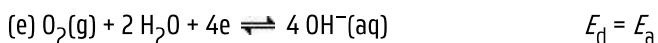
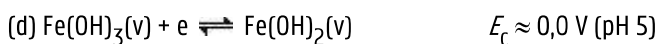


18 In tegenstelling tot Au (v) zijn andere courante metalen zoals Ag, Cu, Sn, Fe, Al, ... onderhevig aan oxidatie of **corrosie** (oxidatie onder atmosferische omstandigheden). Vb. Ag_2S aanslag op zilveren bestekken, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ vorming op koperen standbeelden, vorming van ijzerroest $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

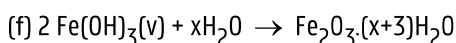
In het geval van Fe, Zn, Al, ... gebeurt de corrosie door de aanwezigheid van water en O_2 . Zuurstof is aanwezig in de lucht ($P_{\text{O}_2} = \pm 0,20 \text{ bar}$) en lost gedeeltelijk op in water ($[\text{O}_2(\text{aq})] = 2,9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ bij 20°C en 1 bar). Bij roestvorming zijn de volgende reacties betrokken:

1. Vorming van Fe^{2+} 

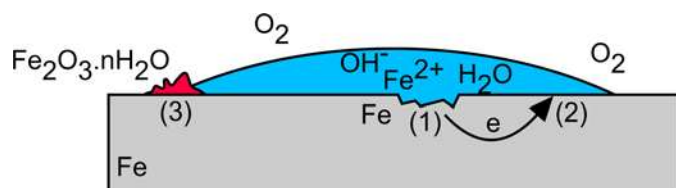
$$E_{\text{cel}} = 0,92 \text{ V} - (-0,447 \text{ V}) = 1,367 \text{ V} : \text{spontaan}$$

2. Vorming van $\text{Fe(OH)}_2(\text{v})$ 3. Oxidatie tot $\text{Fe(OH)}_3(\text{v})$ en hydratatie

$$E_{\text{cel}} \approx 0,92 \text{ V} : \text{spontaan}$$



Het corroderend oppervlak werkt dus als een galvanische cel (Figuur 18.7) met anodische plaatsen waar de oxidatie van Fe tot Fe^{2+} gebeurt, en kathodische plaatsen waar de reductie van



Figuur 18.7 - Corrosie van ijzer - (1) oxidatie van Fe(v) en putvorming op een anodische plaats - (2) reductie van $\text{O}_2(\text{g})$ tot OH^- - (3) zichtbare roestvorming

$O_2(aq)$ tot $OH^-(aq)$ gebeurt. Het optreden van anodische plaatsen wordt bepaald door verschillende factoren: metaalonzuiverheden inherent aan het productieproces voor ijzer, ijzerkristaldefecten door de behandeling van het ijzer (bv. lassen van stukken metaal aan elkaar), contact met meer edele metalen (vb. Cu-metaal), oxiden van N en S in de atmosfeer. Het elektronentransport gebeurt via het metaal zelf, terwijl de Fe^{2+} -ionen via de waterfilm op het oppervlak naar de kathode migreren.

Naargelang de plaats waar het ionenproduct voor reactie (c) overschreden wordt, wordt $Fe(OH)_2(v)$ neergeslagen. De plaats waar het ijzerroest uiteindelijk gevormd wordt, komt dus niet overeen met de plaats waar het $Fe(v)$ in oplossing gaat (putvorming). Deze putvorming verzwakt de metaalstructuur. Het gevormde ijzerroest brokkelt van het metaaloppervlak af.

Corrosie wordt versneld door:

1. opgeloste zouten in de waterfilm die de geleidbaarheid verhogen: snellere kathode- en anodeprocessen (vb. typisch voor gebieden aan zee, gebruik van strooizouten in de winter)
2. toenemende zuurtegraad. Verhoging van E_a volgens de nernstvergelijking (vb. nefaste invloed van zure regen)
3. hogere temperatuur (kinetisch aspect)

Corrosie van andere metalen zoals Al of Cr gebeurt ook, maar het gevormde oxide, in tegenstelling tot $Fe_2O_3(v)$, hecht zeer goed aan het zuiver metaaloppervlak (compatibele kristalstructuren van $Al(v)$ en $Al_2O_3(v)$) en beschermt zo tegen verdere corrosie. Daarom wordt aluminium als constructiemateriaal bij het productieproces vooraf reeds via elektrolyse (zie verder) van een beschermende Al_2O_3 -laag voorzien (**anodiseren** van aluminium).



Corrosie van ijzer kan op verschillende manieren voorkomen worden :

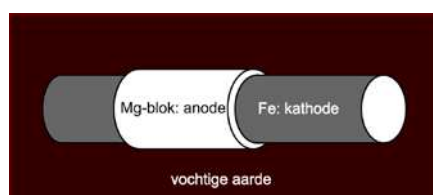
1. Afscherming van lucht en zuurstof door olie of goed hechtende metaalverflagen.

2. **Galvaniseren**: elektrochemisch bedekken met een laagje zink (verzinken).

Aangezien zink een meer negatieve reductiepotentiaal heeft dan ijzer ($Fe^{2+} + 2 e \rightleftharpoons Fe - 0,447 V$, $Zn^{2+} + 2 e \rightleftharpoons Zn - 0,762 V$), wordt $Zn(v)$ geoxideerd i.p.v. $Fe(v)$. Het $ZnO(v)$ laagje beschermt ook het $Fe(v)$ maar slijt wel af of lost op (via zure regen). De protectie is dus beperkt in de tijd (vb. roestgarantie van 6 jaar op verzinkt koetswerk van auto's).



3. **Kathodische protectie**: verbinding van ijzeren constructies (vb. pijpleidingen, elektrische bovenleiding bij treinen, ...) met een blok minder edel metaal



(vb. Mg met $E^0 = - 2,372 V$). Aangezien Mg een beter reductans is dan Fe, wordt Mg geoxideerd i.p.v. Fe. De magnesiumanode lost daardoor op en moet regelmatig vervangen worden.



4. **Roestvrij staal** is een legering van Fe, Ni en Cr waarbij zeer goed hechtende beschermende oxidelagen gevormd worden. Daarenboven is de gevoeligheid voor anodeplaatsvorming in staal veel kleiner dan in gewoon ijzer.