

# ALGEMENE CHEMIE II

Prof. dr. Pieter Vermeir

Bachelor in de biowetenschappen  
Academiejaar 2020-2021

# HOOFDSTUK 1: AGGREGATIETOESTANDEN

<b>1. AGGREGATIETOESTANDEN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. INTERMOLEculaire KRACHTEN – OORSPRONG AGGREGATIETOESTANDEN .....</b>	<b>2</b>
2.1 INTERMOLEculaire KRACHTEN .....	2
1. <i>Dipool-dipool interacties</i> .....	2
2. <i>London dispersiekrachten</i> .....	4
3. <i>Waterstofbruggen</i> .....	5
2.2 RELATIE KINETISCHE ENERGIE VERSUS INTERMOLEculaire KRACHTEN .....	6
<b>3. FASE-DIAGRAMMA .....</b>	<b>7</b>
3.1 ALGEMENE KENMERKEN VAN EEN FASE-DIAGRAMMA .....	7
3.2 FASE-DIAGRAMMA VAN H <sub>2</sub> O .....	9
<b>4. KEY CONCEPTS .....</b>	<b>11</b>
<b>5. OEFENINGEN .....</b>	<b>12</b>

# HOOFDSTUK 2: GASSEN

<b>1. DRUK VAN EEN GAS .....</b>	<b>1</b>
1.1 PASCAL .....	1
1.2 ATMOSFEERDRUK - BAROMETER .....	1
1.3 MANOMETER .....	2
<b>2. GASWET .....</b>	<b>3</b>
2.1 RELATIE TUSSEN P EN V BIJ CONSTATE T EN N (WET VAN BOYLE) .....	3
2.2 RELATIE TUSSEN T EN V BIJ CONSTATE P EN N (WET VAN CHARLES) .....	4
2.3 RELATIE TUSSEN P EN T BIJ CONSTANT V EN N (WET VAN AMONTON) .....	4
2.4 RELATIE TUSSEN N EN V BIJ CONSTATE P EN T (WET VAN AVOGADRO) .....	5
2.5 IDEALE GASWET – IDEALE GASSEN .....	5
2.6 AFWIJINGEN VAN DE IDEALE GASWET – NIET-IDEALE GASSEN .....	7
<b>3. GASMENGSELS .....</b>	<b>9</b>
3.1 WET VAN DALTON .....	9
3.2 ALTERNATIEVEN OP DE WET VAN DALTON .....	9
3.3 TOEPASSINGEN .....	10

<b>4. EIGENSCHAPPEN VAN GASSEN .....</b>	<b>11</b>
4.1 DICHTHEID .....	11
4.2 SNELHEID – KINETISCHE GASTHEORIE .....	12
4.3 EFFUSIE EN DIFFUSIE .....	13
4.4 VLOEIBAAR MAKEN VAN GASSEN .....	13
<b>5. KEY CONCEPTS .....</b>	<b>15</b>
<b>6. OEFENINGEN.....</b>	<b>16</b>
6.1 BASIS .....	16
6.2 GEVORDERD .....	17

## HOOFDSTUK 3: OPLOSSINGEN EN COLLOÏDEN

<b>1. TYPE OPLOSSINGEN .....</b>	<b>2</b>
<b>2. VLOEIBARE OPLOSSINGEN .....</b>	<b>2</b>
2.1 BASISBEGRIPPEN.....	2
2.2 INTERMOLECULAIRE KRACHTEN.....	4
2.3 OPLOSBAARHEID.....	4
1. Hydratatie van ionen.....	5
2. Hydrofoob en hydrofiel karakter van organische bestanddelen .....	6
3. Oplosbaarheid en temperatuur.....	7
4. Oplosbaarheid en druk.....	9
2.4 OPLOSSINGEN EN ENTHALPIE.....	10
2.5 COLLIGATIEVE EIGENSCHAPPEN VAN OPLOSSINGEN .....	11
1. Vluchtig én geen elektrolyt – dampdruk .....	12
2. Niet-vluchtig én geen elektrolyt .....	14
a. Dampdrukverlaging .....	14
b. Kookpuntverhoging en smeltpuntverlaging .....	15
c. Osmotische druk.....	17
3. Niet-vluchtig én sterke elektrolyt ( <i>gedissocieerd</i> ) .....	19
<b>3. COLLOÏDALE OPLOSSINGEN .....</b>	<b>21</b>
3.1 EIGENSCHAPPEN VAN COLLOÏDEN.....	21
3.2 HYDROFOBE EN HYDROFIELE COLLOÏDEN IN VLOEISTOFFEN .....	21
3.3 STABILISATIE VAN COLLOÏDEN IN VLOEISTOFFEN.....	22

<b>4. KEY CONCEPTS</b> .....	<b>25</b>
<b>5. OEFENINGEN</b> .....	<b>26</b>
5.1 BASIS .....	26
5.2 GEVORDERD .....	27

## HOOFDSTUK 4: CHEMISCH EVENWICHT

<b>1. TERMINOLOGIE</b> .....	<b>1</b>
1.1 REVERSIBILITEIT VAN EEN REACTIE .....	1
1.2 EVENWICHTSTOESTAND .....	2
1.3 DE EVENWICHTSCONSTANTE $K_c$ .....	3
1.4 DE EVENWICHTSCONSTANTE $K_p$ .....	4
1.5 DE EVENWICHTSCONSTANTE BIJ HETEROGENE EVENWICHTEN .....	6
1.6 DE EVENWICHTSCONSTANTE VAN EEN GLOBALE REACTIE – SOM VAN MEERDERE REACTIES .....	7
<b>2. GEBRUIK VAN DE EVENWICHTSCONSTANTE K</b> .....	<b>8</b>
2.1 OORDEEL OVER DE 'EXTENT' VAN EEN REACTIE .....	8
2.2 VOORSPELLEN VAN DE RICHTING VAN EEN REACTIE (NIET-EVENWICHTSCONDITIES) .....	9
2.3 BEREKENEN VAN DE EVENWICHTSCONCENTRATIES UITGAANDE VAN DE EVENWICHTSCONSTANTE .....	10
<b>3. VERANDERINGEN IN REACTIECONDITIES</b> .....	<b>12</b>
3.1 VERANDERING IN CONCENTRATIE .....	12
3.2 VERANDERING IN DRUK (VOLUME) .....	14
3.3 VERANDERING IN TEMPERATUUR .....	16
3.4 EFFECT VAN EEN KATALYSATOR .....	17
3.5 SAMENVATTING .....	18
<b>4. OPTIMALISATIE OPBRENGST</b> .....	<b>19</b>
<b>5. KEY CONCEPT</b> .....	<b>21</b>
<b>6. OEFENINGEN</b> .....	<b>22</b>

# HOOFDSTUK 5: ZUUR-BASE REACTIES

<b>1. TERMINOLOGIE</b> .....	<b>1</b>
1.1 ZUUR-BASE DEFINITIES .....	1
1. Arrhenius.....	1
2. Brøndsted-Lowry.....	2
3. Lewis.....	2
1.2 HYDRONIUM-ION $H_3O^+$ .....	3
1.3 ZUUR-BASE EIGENSCHAPPEN VAN WATER.....	3
1.4 IONENPRODUCT VAN WATER .....	4
1.5 $pH$ , $pOH$ EN $pK_w$ .....	4
1.6 ZUUR-BASE SYSTEMEN EN EVENWICHTSCONSTANTEN $K_A - K_B - PK_A - PK_B$ .....	5
1.7 STERKE ZUREN EN BASEN .....	8
1.8 ZWAKKE ZUREN EN BASEN.....	9
1.9 POLYPROTISCHE ZUREN EN BASEN .....	10
<b>2. PH-BEREKENINGEN</b> .....	<b>12</b>
2.1 STERK ZUUR.....	12
2.2 STERKE BASE .....	14
2.3 ZWAK ZUUR.....	15
a. Eenwaardig zwak zuur .....	15
b. Meerwaardig zwak zuur .....	16
2.4 ZWAKKE BASE .....	18
a. Eenwaardig zwakke base .....	18
b. Meerwaardig zwakke base .....	18
2.5 ZOUTEN .....	19
1. Zout van een sterk zuur en een sterke base .....	20
2. Zout van een zwak zuur en een sterke base .....	21
3. Zout van een sterk zuur en een zwakke base .....	22
4. Zout van een zwak zuur en een zwakke base .....	23
2.6 AMFOLIETEN .....	25
2.7 BUFFER.....	28
1. De componenten van een buffer.....	28
2. $pH$ berekening van een buffer.....	28
3. Buffergebied.....	29
4. Werking van een buffer.....	30
5. Buffercapaciteit.....	32

6. Zelf buffers bereiden .....	33
2.8 MENGSELS .....	35
1. Mengsels van sterke zuren OF sterke basen .....	35
2. Mengsel van sterk zuur én zwak zuur OF sterke base én zwakke base .....	35
3. Mengsels van zuren én basen .....	36
<b>3. PH EN BIOLOGISCHE SYSTEMEN .....</b>	<b>39</b>
3.1 DE BUFFERENDE WERKING VAN BLOED .....	39
3.2 PH-GEDRAG VAN AMINOZUREN .....	40
3.3 PH GEDRAG VAN PEPTIDEN .....	45
<b>4. OEFENINGEN .....</b>	<b>46</b>
4.1 BASIS .....	46
4.2 GEVORDERD .....	48

## HOOFDSTUK 6: ELEKTROCHEMIE

<b>1. TERMINOLOGIE .....</b>	<b>1</b>
1.1 REDOXREACTIES .....	1
1. Bepalen oxidatiegetal .....	1
2. Balanceren van een redox .....	2
1.2 STROOM EN GELEIDBAARHEID .....	3
1.3 ELEKTROCHEMISCHE CELLEN – INTRODUCTIE .....	4
1.4 ELEKTROMOTORISCHE SPANNING EMS EN EMS <sup>0</sup> .....	5
1.5 ELEKTRODEPOTENTIAL VAN EEN HALFSYSTEEM E EN E <sup>0</sup> .....	8
1. Standaardtoestand: standaardelektrodepotential E <sup>0</sup> .....	8
2. Niet-standaardtoestand: niet-standaardelektrodepotential E .....	12
<b>2. GALVANISCHE CELLEN .....</b>	<b>14</b>
2.1 OPBOUW .....	14
2.2 VERKORTE WEERGAVE GALVANISCHE CEL .....	15
2.3 TOEPASSINGEN .....	15
1. Bepaling van de celpotential .....	15
2. Richting van een reactie .....	16
3. Concentratie-cel .....	18
4. Batterijen .....	18
5. Brandstofcel .....	20

6. <i>Standaardpotentiaal in biologische systemen</i> .....	21
7. <i>Biologische cellen en ATP productie</i> .....	22
<b>3. OEFENINGEN</b> .....	<b>24</b>
3.1 BASIS .....	24
3.2 GEVORDERD .....	25

# HOOFDSTUK ELEKTROCHEMIE

---



# Elektrochemie

<b>1. TERMINOLOGIE</b> .....	<b>1</b>
1.1 REDOXREACTIES.....	1
1. <i>Bepalen oxidatiegetal</i> .....	1
2. <i>Balanceren van een redox</i> .....	2
1.2 STROOM EN GELEIDBAARHEID .....	3
1.3 ELEKTROCHEMISCHE CELLEN – INTRODUCTIE .....	4
1.4 ELEKTROMOTORISCHE SPANNING EMS EN EMS <sup>0</sup> .....	5
1.5 ELEKTRODEPOTENTIALAAL VAN EEN HALFSYSTEEM E EN E <sup>0</sup> .....	8
1. <i>Standaardtoestand: standaardelektrodepotential E<sup>0</sup></i> .....	8
2. <i>Niet-standaardtoestand: niet-standaardelektrodepotential E</i> .....	12
<b>2. GALVANISCHE CELLEN</b> .....	<b>14</b>
2.1 OPBOUW .....	14
2.2 VERKORTE WEERGAVE GALVANISCHE CEL .....	15
2.3 TOEPASSINGEN.....	15
1. <i>Bepaling van de celpotential</i> .....	15
2. <i>Richting van een reactie</i> .....	16
3. <i>Concentratie-cel</i> .....	18
4. <i>Batterijen</i> .....	18
5. <i>Brandstofcel</i> .....	20
6. <i>Standaardpotential in biologische systemen</i> .....	21
7. <i>Biologische cellen en ATP productie</i> .....	22
<b>3. OEFENINGEN</b> .....	<b>24</b>
3.1 BASIS .....	24
3.2 GEVORDERD .....	25

# Elektrochemie

Elektrochemie omvat de studie over de relatie tussen **elektrische** en **chemische** energie, waarbij **redoxreacties** aan de basis liggen van de onderlinge omzetting.

## 1. Terminologie

### 1.1 Redoxreacties

Bij redoxreacties ondergaan bepaalde atomen in verbindingen een verandering in **oxidatiegetal** en worden elektronen van één reagens naar een ander reagens getransfereerd. Een redoxreactie kan altijd opgedeeld worden in twee halfreacties, een oxidatiereactie en een reductiereactie. Bij een **oxidatiereactie** verhoogt het oxidatiegetal, terwijl bij een **reductiereactie** het oxidatiegetal verlaagt. Hierbij wordt het reagens dat de elektronen opneemt het **oxidans** genoemd en het reagens dat de elektronen afgeeft, het **reductans**.

#### 1. Bepalen oxidatiegetal

Behalve uit de Lewisstructuur (zie vroeger) kan een oxidatiegetal eenvoudigheidshalve ook via de volgende regels afgeleid worden :

- in verbindingen :
 

H : 1+, behalve	in metaalhydriden :	1-,	bv. in CaH <sub>2</sub>
O : 2-, behalve	in peroxiden :	1-,	bv. in H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	in superoxiden :	1/2-,	bv. in NaO <sub>2</sub>
- Mono-atomische ionen: oxidatiegetal = lading (bv. voor Cu<sup>2+</sup> : 2+, Na<sup>+</sup> : 1+, Cl<sup>-</sup> : 1-)
- Poly-atomische ionen en moleculen: de som van de oxidatiegetallen = totale lading van het geheel:
 

bv. H <sub>2</sub> O :	H <sup>1+</sup> , O <sup>2-</sup> :	2x(1+) + 1x(2-) = 0
bv. ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> :	Cl <sup>7+</sup> , O <sup>2-</sup> :	1x(7+) + 4x(2-) = 1-
bv. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	S <sup>6+</sup> , O <sup>2-</sup> :	1x(6+) + 4x(2-) = 2-
- in enkelvoudige stoffen: oxidatiegetal = 0
 

bv. Na, Cl <sub>2</sub> , P <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> .
---
- verbindingen tussen twee niet-metalen :
 

meer elektronegatief element :	-
minder elektronegatief element :	+

## 2. Balanceren van een redox

Stap 1) schrijf de essentiële begin- en eindproducten van elke deelreactie op (eventueel rekening houdend met elektrolytische dissociatie in waterige oplossing).

balanceer de atomen die veranderen van oxidatiegetal

Stap 2) balanceer de O en H atomen in elke reactie

- voor reacties in zuur midden :  
 waar O te kort is : voeg  $\text{H}_2\text{O}$  toe per ontbrekend O en  $2\text{H}^+$  aan de andere kant  
 waar H te kort is : voeg evenveel  $\text{H}^+$  toe
- voor reacties in basisch midden :  
 waar O te kort is: voeg  $2\text{OH}^-$  toe per ontbrekend O en  $1\text{H}_2\text{O}$  aan de andere kant  
 waar H te kort is: voeg  $\text{H}_2\text{O}$  toe per ontbrekend H en evenveel  $\text{OH}^-$  aan de andere kant

Stap 3) balanceer de ladingen

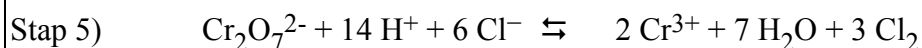
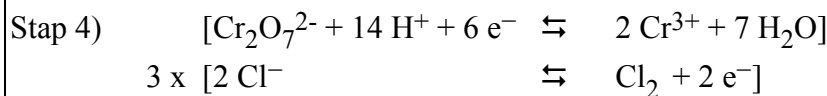
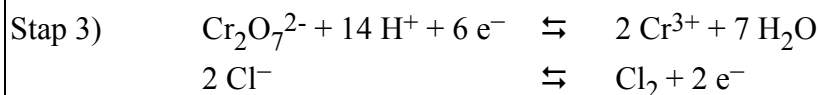
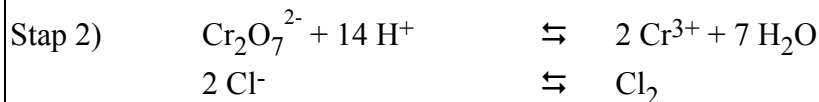
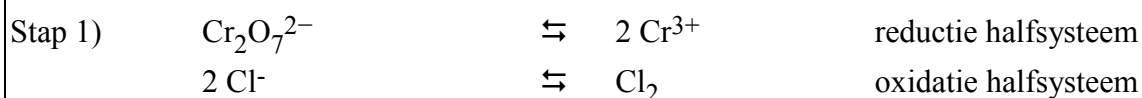
waar negatieve ladingen te kort zijn: voeg evenveel elektronen toe.

Stap 4) Voorvermenigvuldig elke deelreactie zodanig dat het totaal aantal uitgewisselde elektronen in elke deelreactie gelijk wordt.

Stap 5) Sommeer beide deelreacties tot de totaalreactie en vereenvoudig desnoods de voorgetallen.

Stap 6) Vul de reactie verder aan met ontbrekende ionen van gebruikte en gevormde stoffen

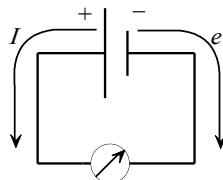
Toepassing :  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq})$  met  $\text{KCl}(\text{aq})$  in zuur midden ( $\text{HCl}$ ) geeft :  $\text{CrCl}_3$  en  $\text{Cl}_2$ .



<u>Toepassing</u> : $\text{KMnO}_4(\text{aq})$ met $\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq})$ in basisch midden geeft $\text{MnO}_2$ en $\text{N}_2$			
Stap 1)	$\text{MnO}_4^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{MnO}_2$ reductie halfsysteem
	$\text{N}_2\text{H}_4$	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_2$ oxidatie halfsysteem
Stap 2)	$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$
Stap 3)	$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4 \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
Stap 4)	$4 \times [\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-]$	$\rightleftharpoons$	$4 \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$
	$3 \times [\text{N}_2\text{H}_4 + 4 \text{OH}^-]$	$\rightleftharpoons$	$3 \text{N}_2 + 12 \text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^-$
Stap 5)	$4\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2\text{H}_4 + 12\text{OH}^- \rightleftharpoons 4\text{MnO}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 16\text{OH}^- + 3\text{N}_2$		
	of $4\text{MnO}_4^- + 3\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons 4\text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^- + 3\text{N}_2$		

## 1.2 Stroom en geleidbaarheid

Een elektrische stroom wordt gedefinieerd als de hoeveelheid lading  $Q$  die per tijdseenheid passeert, of  $I = Q/t$ . Conventioneel loopt de elektrische stroom  $I$  (eenheid Ampère) van positief naar negatief. Feitelijk is er een elektronenstroom van negatief naar positief.



De elektrische stroom ontstaat onder invloed van een **potentiaalverschil  $E$** , gemeten in Volt. Het verband tussen het potentiaalverschil  $E$  en de stroom  $I$  wordt gegeven door de **wet van Ohm**  $E = R \cdot I$ , waar  $R$  de weerstand is en uitgedrukt wordt in Ohm. Bijgevolg kan in een gesloten circuit met een spanning  $E$ , resulterend in een stroom  $I$ , het bruikbaar vermogen  $P$  (eenheid Watt) berekend worden:  $P = U \cdot I$ . Dit vermogen kan aangewend worden om arbeid te verrichten (lamp doen branden, elektrische apparatuur aansturen, omzetten in mechanische energie...).

Afhankelijk van het type ladingdrager, wordt een onderscheid gemaakt tussen:

- **Metallische geleidbaarheid.** In een metaal wordt de elektrische stroom gedragen door elektronen (negatief geladen deeltjes). Bij metallische geleidbaarheid vindt de weerstand

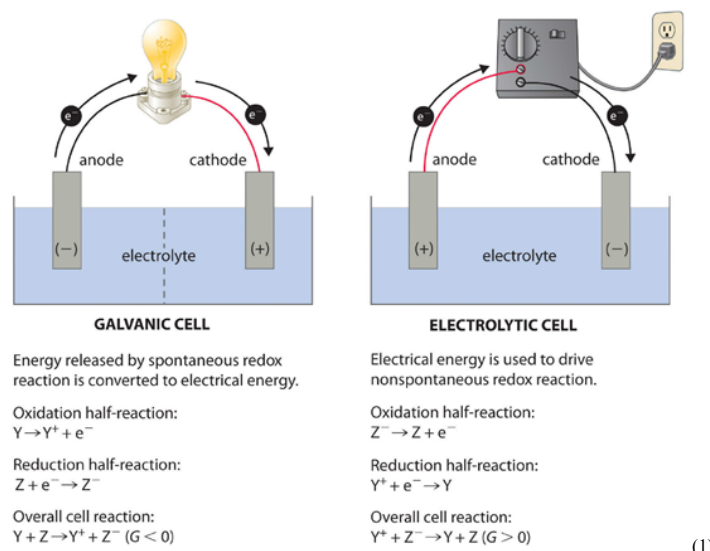
zijn oorsprong in het botsen van elektronen met vibrerende metaalionen (zie metaalbinding). Bij temperatuursverhoging stijgt deze thermische vibratie en neemt de weerstand bijgevolg toe.

- **Elektrolytische geleidbaarheid.** Hierbij wordt de lading gedragen door de positieve en negatieve ionen. Deze ionen bevinden zich heel vaak in een waterige oplossing, maar kunnen ook in gesmolten toestand aangewend worden. Bij elektrolytische geleidbaarheid is de weerstand gelinkt aan de kinetische energie van de ionen. Deze wordt bepaald door de sterkte van het elektrisch veld, de viscositeit van de oplossing, de afmeting/lading en solvatatie (in waterige oplossingen) van de ionen alsook de temperatuur. Over het algemeen zal met stijgende temperatuur de kinetische energie van de ionen stijgen en bijgevolg de weerstand dalen en de geleidbaarheid toenemen.

### 1.3 Elektrochemische cellen – introductie

Bij redoxreacties worden onder invloed van een spanningsverschil  $E$  *elektronen* uitgewisseld tussen twee *halfsystemen*, waar enerzijds een *oxidatie*proces en anderzijds een *reductie*proces plaatsgrijpt. Wanneer men de uitgewisselde elektronen via een **uitwendige keten** (de omgeving) van het ene halfsysteem naar het andere halfsysteem kan transporteren, spreekt men van een *elektrochemische cel*. Men onderscheidt twee soorten elektrochemische cellen: **galvanische** cellen (ook voltacel of batterij genoemd) en **elektrolytische** cellen.

- In een galvanische cel wordt chemische energie omgezet in elektrische energie. Binnen dergelijke cel gebeurt de redoxreactie steeds *spontaan*, gekenmerkt door een  $\Delta G < 0$  (vrije Gibbsenergie). Het transport van elektronen van het ene halfsysteem naar het andere via een uitwendige keten kan op die manier nuttig aangewend worden voor het verrichten van elektrische *arbeid*, geleverd aan de omgeving. Een typisch voorbeeld van een galvanische cel zijn batterijen.
- In een elektrolysecel gebeurt het omgekeerde. Hier wordt elektrische energie, geleverd door de omgeving, omgezet in chemische energie binnenin het systeem ( $\Delta G > 0$ ), waarbij een *niet spontane* redoxreactie verwezenlijkt wordt. Heroplaadbare batterijen die aan het heropladen zijn, zijn een perfect voorbeeld van een elektrolysecel.

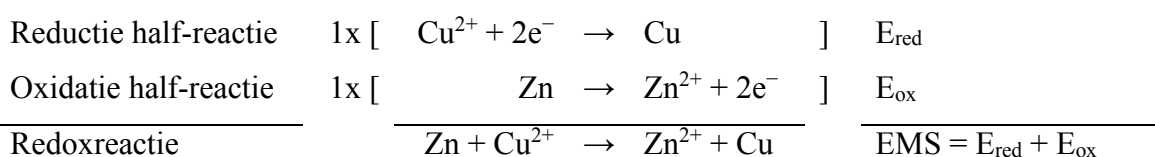


Beide cellen vertonen een grote gelijkheid qua opbouw (zie bovenstaande Figuur). Twee halfsystemen, gekenmerkt door een **elektrode** ondergedompeld in een **elektrolytoplossing** (meestal in waterig midden) zijn hierbij via een uitwendige keten met elkaar verbonden. Bij galvanische cellen (en af en toe bij elektrolysecellen) worden beide halfsystemen afgezonderd via een **zoutbrug**. De zoutbrug bestaat uit een geconcentreerde elektrolytoplossing (bv. KCl) waardoorheen de ionen kunnen migreren zodanig dat de oplossing in elke halfcel elektrisch neutraal blijft.

De elektrode van de halfcel waar de **reductie** (steeds *rechts*) plaats grijpt noemt men de **kathode**. De elektrode van de halfcel waar de **oxidatie** (steeds *links*) plaats grijpt noemt men de **anode**. Bemerkt dat de tekens corresponderend met de anode en de kathode verschillend zijn binnen de twee celtypen.

### 1.4 Elektromotorische spanning EMS en EMS<sup>0</sup>

De elektromotorische spanning (EMS) van een elektrochemische cel is het potentiaalverschil dat heerst tussen de twee elektroden in een elektrochemische cel. De EMS van onderstaande redoxreactie kan theoretisch bepaald worden vanuit de kennis van de reductie- en oxidatiepotentiaal van de respectievelijke halfsystemen. Bemerkt dat geén rekening gehouden moet worden met de voorvermenigvuldiging van ieder halfsysteem.



De experimentele meting van EMS gebeurt met behulp van een potentiometer, ook wel voltmeter genoemd.

Gezien de waarde van de EMS (en meer specifiek van  $E_{red}$  en  $E_{ox}$ ) bepaald wordt door:

- de aard van de chemische reacties
- de concentratie van de species die aan de reactie deelnemen en
- de temperatuur

wordt een onderscheid gemaakt tussen *standaard* en *niet-standaardtoestand*. In standaardtoestand zal bij 25°C voor opgeloste componenten de concentratie 1M ( $\gamma=1$ ) bedragen en voor gassen de druk gelijk zijn aan 1 atm. Men spreekt men van de  $EMS^0$ . In niet-standaardtoestand spreekt men van de EMS.

De EMS ( $EMS^0$ ) van een elektrochemische cel wordt bepaald door het potentiaalverschil tussen de elektroden. In formulevorm:

Niet standaardtoestand EMS

$$EMS = E_{red} + E_{ox}$$

Standaardtoestand  $EMS^0$

$$EMS^0 = E_{red}^0 + E_{ox}^0$$

In bovenstaande vergelijking stelt  $E_{red}$  ( $E_{red}^0$ ) de reductiepotentiaal voor van de reductiereactie (in standaardtoestand). De  $E_{ox}$  ( $E_{ox}^0$ ) stelt de oxidatiepotentiaal voor van de oxidatiereactie (in standaardtoestand).

De EMS ( $EMS^0$ ) wordt intrinsiek bepaald door het verschil in (standaard) vrije-Gibbsenergie  $\Delta G$  ( $\Delta G^0$ ) van het totaalsysteem.

Niet standaardtoestand EMS

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot EMS$$

Standaardtoestand  $EMS^0$

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot EMS^0$$

In deze formule is  $n$  het aantal mol elektronen dat uitgewisseld wordt in de reactie en  $F$  de constante van Faraday ( $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) welke de lading voorstelt van 1 mol elektronen. Het onderscheid tussen galvanische en elektrolytische cellen kan bijgevolg naast  $\Delta G$  ( $\Delta G^0$ ) ook geïnterpreteerd worden vanuit de EMS ( $EMS^0$ ). Voor galvanische cellen ( $\Delta G < 0$ , spontane reactie) wordt steeds een positieve EMS bekomen, voor elektrolytische cellen ( $\Delta G > 0$ , niet spontane reactie) een negatieve EMS.

In het hoofdstuk thermodynamica werd de link tussen  $\Delta G$  en niet-standaardtoestand reeds opgesteld. Door deze vergelijking te koppelen aan de EMS bekomt men de **vergelijking van**

**Nernst** die geldig is bij een temperatuur van 25°C (298,15 K).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$-n_{tot} \cdot F \cdot EMS = -n_{tot} \cdot F \cdot EMS^0 + RT \ln Q$$

$$EMS = EMS^0 - \frac{RT}{n_{tot}F} \ln Q$$

$$EMS = EMS^0 - \frac{RT}{n_{tot}F} \cdot 2,303 \log Q$$

$$EMS = EMS^0 - \frac{0,059}{n_{tot}} \cdot \log Q$$

$\ln Q = \ln 10 \cdot \log Q$   
 Bij T = 298,15 K

In bovenstaande vergelijking is Q het heersend concentratiequotient en  $n_{tot}$  het totaal aantal elektronen dat uitgewisseld wordt. Toegepast op een algemene redoxvergelijking geeft dit:

$$EMS = EMS^0 - \frac{0,059}{n_1 \cdot n_2} \cdot \log \frac{[RED_1]^{n_2} \cdot [OX_2]^{n_1}}{[OX_1]^{n_2} \cdot [RED_2]^{n_1}}$$

Reductie half-reactie	$n_2 \cdot [OX_1 + n_1 \cdot e^- \rightleftharpoons RED_1]$	$E_{red}$
Oxidatie half-reactie	$n_1 \cdot [RED_2 \rightleftharpoons OX_2 + n_2 \cdot e^-]$	$E_{ox}$
Redoxreactie	$n_2 \cdot OX_1 + n_1 \cdot RED_2 \rightleftharpoons n_2 \cdot RED_1 + n_1 \cdot OX_2$	$EMS = E_{red} + E_{ox}$

Voor een redoxreactie bij **evenwicht** geldt dat  $\Delta G = 0$  en  $Q = K$  zodat

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K$$

$\Delta G^0 = -RT \ln K$

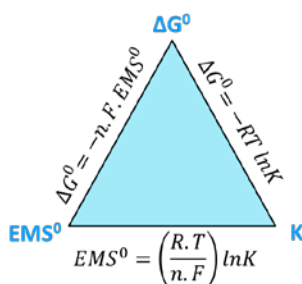
$\Delta G^0 = -n_{tot} \cdot F \cdot EMS^0$

$$-n_{tot} \cdot F \cdot EMS^0 = -RT \ln K$$

$$EMS^0 = \frac{RT}{n_{tot}F} \ln K$$

$\log K = \frac{n_{tot} \cdot EMS^0}{0,059}$

Bij T = 298,15 K  
 $\ln Q = \ln 10 \cdot \log Q$

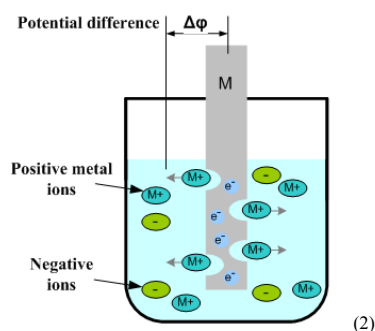


$\Delta G^0$	$EMS^0$	$K$	Richting van de reactie
< 0	> 0	> 1	Spontaan van links naar rechts tot Q = K
> 0	< 0	< 1	Spontaan van rechts naar links tot Q = K
0	0	1	Geen reactie



### 1.5 Elektrodepotential van een halfsysteem E en E<sup>0</sup>

De absolute elektrodepotential van bijvoorbeeld een Zn/Zn<sup>2+</sup>-halfsysteem kan niet bepaald worden. De primair ontstane elektronen zouden de koperstaaf een negatieve lading geven en de ontstane Zn<sup>2+</sup> ionen de oplossing een positieve lading. Daardoor is de vaste fase (Zn) alsook de oplossingsfase elektrisch niet neutraal waardoor het ontstane potentiaalverschil elke verdere doorgang van de reactie zou tegenwerken.

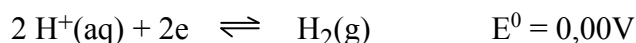


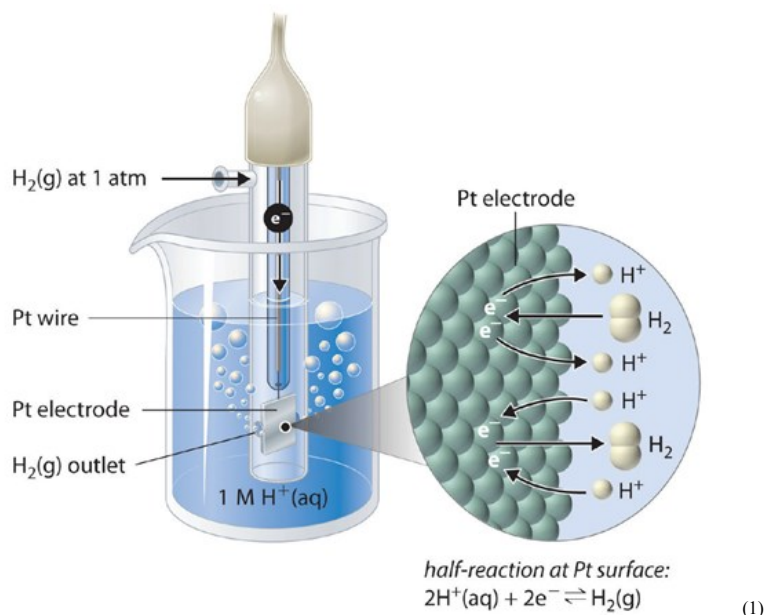
De elektrodepotential van een halfsysteem kan enkel gemeten worden t.o.v. een tweede halfsysteem waaraan dan bij conventie een welbepaalde doch arbitraire potential, bv. 0,00 (nul) V wordt toegekend.

Voor de effectieve bepaling van de relatieve elektrodepotential dient, naar analogie met de EMS, ook hier een onderscheid gemaakt te worden tussen standaard en niet-standaardomstandigheden, gezien de potential niet alleen afhankelijk is van de aard van de chemische reacties, maar ook van de concentratie van de bestanddelen die deelnemen aan de reactie en van de temperatuur.

#### 1. Standaardtoestand: standaardelektrodepotential E<sup>0</sup>

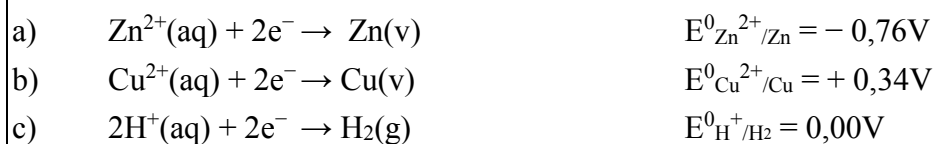
Als tweede halfsysteem wordt gekozen voor de **standaard-waterstofelektrode** (SHE) die per conventie een elektrodepotential van 0,00V krijgt. Deze SHE bestaat uit een Pt (platina) staafje waarrond H<sub>2</sub> gas borrelt bij een druk van 1 atm, dat gedompeld is in een oplossing van H<sup>+</sup>(aq) ionen waarvan de activiteit gelijk is aan 1,00 M bij 25 °C. Pt vormt hier een **inerte elektrode** die voor een goed geleidend contact zorgt met de uitwendige keten. Dit is nodig aangezien geen vaste elektrode kan vervaardigd worden vanuit alle deelnemende componenten.



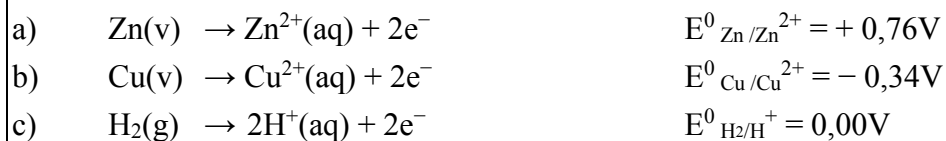


Elke halfcel heeft aldus in standaardvoorwaarden een **welbepaalde standaardelektrode-potentiaal  $E^0$**  die bepaald kan worden door meting via bv. een potentiometer t.o.v. de SHE. Men spreekt van standaardreductiepotentialen indien de reductiereactie wordt beschouwd en van standaardoxidatiepotentialen indien de oxidatie wordt beschouwd.

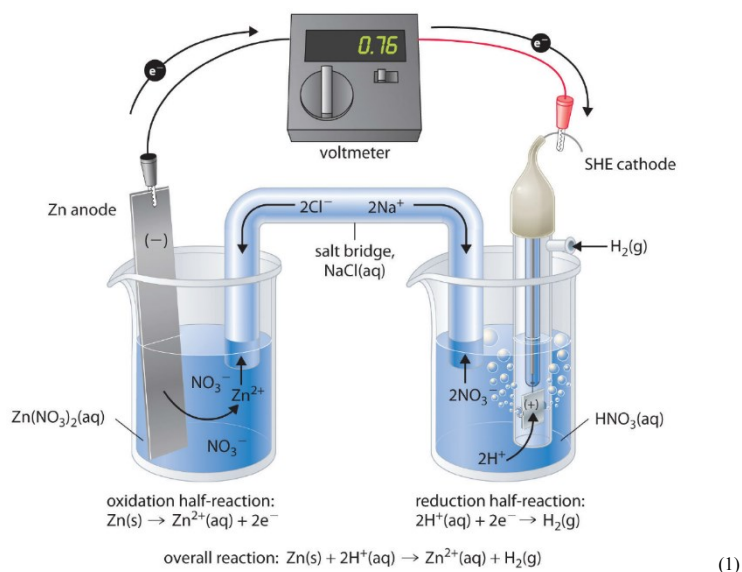
Voorbeeld standaardreductiepotentialen:



Voorbeeld standaardoxidatiepotentialen:



In onderstaand voorbeeld wordt een elektrochemische cel weergegeven die de standaard-oxidatiepotentiaal van  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  bepaalt. Bemerkt dat de elektrodepotentiaal  $E^0$  eigenlijk een  $\text{EMS}^0$  is, gezien het t.o.v. een tweede elektrode wordt gemeten die per conventie gelijk gesteld wordt aan  $0,00\text{V}$ .



$$E_{MS}^0 = E_{red}^0 + E_{ox}^0$$

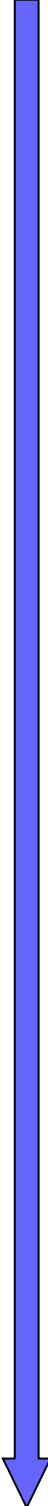

$$E^0 = E_{SHE}^0 + E_{ox}^0$$

$$0,76 \text{ V} = 0,00 \text{ V} + E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0$$

In bovenstaand voorbeeld is  $E^0$  (+ 0,76 V) een standaard-oxidatiepotentiaal. De standaard reductiepotentiaal  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{V}$ . Indien de SHE links wordt geplaatst en de Zn-elektrode rechts, zal de voltmeter  $-0,76\text{V}$  aangeven en wordt de standaard-reductiepotentiaal opgemeten.

Voor een overzicht m.b.t. standaardreductiepotentialen wordt verwezen naar Tabel 1. Standaardoxidatiepotentialen kunnen eveneens uit de tabel geëxtraheerd worden.

Tabel 1: Standaard-reductiepotentialen  $E^0_{\text{red}}$  en standaard-oxidatiepotentialen  $E^0_{\text{ox}}$ 

$E^0_{\text{red}}$ (V)		Oxidans	Reductans		$E^0_{\text{ox}}$ (V)
- 3,05	<b>ZWAK</b> 	$\text{Li}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Li}_{(\text{v})}$	<b>STERK</b> 	+ 3,05
- 2,93		$\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{K}_{(\text{v})}$		+ 2,93
- 2,87		$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Ca}_{(\text{v})}$		+ 2,87
- 2,71		$\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Na}_{(\text{v})}$		+ 2,71
- 2,37		$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Mg}_{(\text{v})}$		+ 2,37
- 1,66		$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Al}_{(\text{v})}$		+ 1,66
- 0,83		$2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{aq})}$		+ 0,83
- 0,76		$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{v})}$		+ 0,76
- 0,74		$\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Cr}_{(\text{v})}$		+ 0,74
- 0,44		$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{v})}$		+ 0,44
- 0,40		$\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Cd}_{(\text{v})}$		+ 0,40
- 0,28		$\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Co}_{(\text{v})}$		+ 0,28
- 0,25		$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Ni}_{(\text{v})}$		+ 0,25
- 0,14		$\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Sn}_{(\text{v})}$		+ 0,14
- 0,13		$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{v})}$		+ 0,13
<b>0,000</b>		<b><math>2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-</math></b>	<b><math>\rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}</math></b>		<b>0,000</b>
+ 0,10		$\text{AgBr}_{(\text{v})} + \text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{v})}$		- 0,10
+ 0,15		$\text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})} + 4\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Li}_{(\text{v})} + \text{Br}^-_{(\text{aq})}$		- 0,15
+ 0,34		$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{v})}$		- 0,34
+ 0,40		$\text{O}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\rightleftharpoons 4 \text{OH}^-_{(\text{aq})}$		- 0,40
+ 0,53	$\text{I}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons 2 \text{I}^-_{(\text{aq})}$	- 0,53		
+ 0,77	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	- 0,77		
+ 0,80	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{v})}$	- 0,80		
+ 0,96	$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + 4 \text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{NO}_{(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 0,96		
+ 1,09	$\text{Br}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons 2 \text{Br}^-_{(\text{aq})}$	- 1,09		
+ 1,23	$\text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	- 1,23		
+ 1,33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$\rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 7 \text{H}_2\text{O}$	- 1,33		
+ 1,36	$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	- 1,36		
+ 1,50	$\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Au}_{(\text{v})}$	- 1,50		
+ 1,51	$\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 8 \text{H}^+ + 5\text{e}^-$	$\rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 4 \text{H}_2\text{O}$	- 1,51		
+ 2,87	<b>STERK</b>	$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons 2 \text{F}^-_{(\text{aq})}$	<b>ZWAK</b>	- 2,87

## 2. Niet-standaardtoestand: niet-standaardelektrodepotentiaal E

Indien onder niet-standaardtoestand gewerkt wordt, dient een correctie ingevoerd te worden op basis van een verschil in concentratie en/of temperatuur.

De wet van Nernst voor een elektrodepotentiaal E onder niet-standaardomstandigheden bij een temperatuur van 25°C (298,15 K) wordt dit:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q$$

Toepassing: Bepaal  $E_{\text{red}}$  voor een Cu-staaf ondergedompeld in een

- 0,2M CuSO<sub>4</sub> oplossing bij T<sub>k</sub>
- 0,01M CuSO<sub>4</sub> oplossing bij T<sub>k</sub>

Gezien het hier geen standaardconcentratie betreft, dient de Wet van Nernst toegepast te worden.



$$\text{a) } E = E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = +0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{0,2} = 0,32 \text{ V}$$

$$\text{b) } E = E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = +0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{0,01} = 0,28 \text{ V}$$

Toepassing: Bepaal  $E_{\text{red}}$  voor een Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> platina elektrode waarrond Cl<sub>2</sub>-gas met P = 1atm zit, ondergedompeld in een 0,02M NaCl oplossing bij T<sub>k</sub>

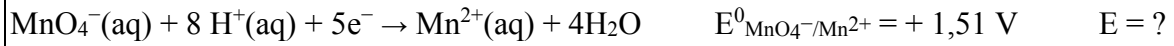
Gezien het hier geen standaardconcentratie betreft, dient de Wet van Nernst toegepast te worden.



$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = +1,36 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Cl}^{-}]^2}{p_{\text{Cl}_2}} = 1,36 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{0,02^2}{1} = 1,46 \text{ V}$$

Toepassing: Bepaal  $E_{\text{red}}$  voor een platina elektrode gedompeld in een oplossing van 0,3M  $\text{KMnO}_4$ , 0,2M  $\text{MnSO}_4$  en 0,02M  $\text{HCl}$  (of bij  $\text{pH} = 1,70$ ).

Gezien het hier geen standaardconcentratie betreft, dient de Wet van Nernst toegepast te worden.



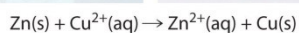
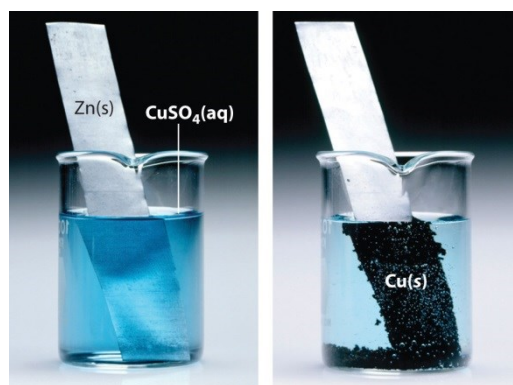
$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = 1,51 - \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} = 1,51 - \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{0,2}{0,3 \cdot 0,02^8} = 1,35 \text{ V} \\ &= 1,51 - \frac{0,059}{5} \cdot 8 \cdot \text{pH} - \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} \quad (2^{\text{de}} \text{ uitwerking} - \text{identiek}) \end{aligned}$$

## 2. Galvanische cellen

Galvanische cellen zijn elektrochemische cellen die gekenmerkt worden door spontane reacties ( $\Delta G < 0$ ) en een EMS  $> 0$ .

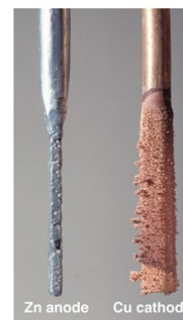
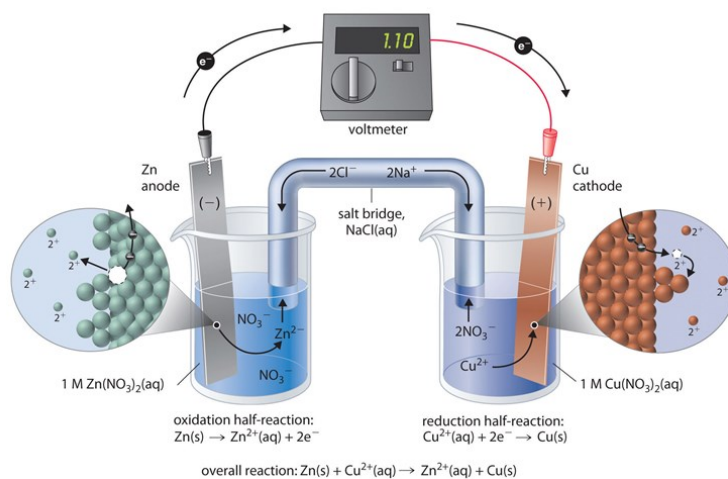
### 2.1 Opbouw

De basisprincipes van een galvanische cel kunnen best geïllustreerd worden aan de hand van een voorbeeld. Wanneer een Zn-staaf ondergedompeld wordt in een  $\text{Cu}^{2+}$ -oplossing, zal spontaan  $\text{Zn}^{2+}$  gevormd worden en Cu afgezet worden op de Zn-staaf. De spontane reactie die doorgaat is  $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$  waarbij elektronen uitgewisseld worden. De uitwisseling gebeurt in deze configuratie echter ter plaatse (niet via een uitwendige kring) waardoor geen nuttige arbeid kan verricht worden.



(1)

Dezelfde reactie kan ook uitgevoerd worden in een galvanische cel. De totaalreactie wordt hier praktisch opgesplitst in twee deelreacties. Door deze opsplitsing moeten de elektronen via een uitwendige keten van het ene naar het andere halfsysteem gaan, waardoor deze elektronen nuttige arbeid kunnen verrichten.

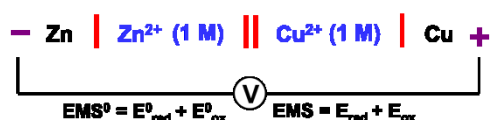


(1)

In het voorbeeld wordt in de linkse halfcel een Zn-staaf ondergedompeld in een  $Zn^{2+}$ -oplossing van 1M (standaardomstandigheden). In de rechter halfcel wordt een Cu-staaf ondergedompeld in een  $Cu^{2+}$ -oplossing van 1M (standaardomstandigheden). Via een elektrolytische zoutbrug wordt de elektrische kring gesloten.

## 2.2 Verkorte weergave galvanische cel

De verkorte weergave voor bovenstaande galvanische cel ziet er als volgt uit:



Conventioneel worden volgende vuistregels gehanteerd:

- De grensvlakken (fasegrenzen) worden weergegeven door een verticale streep. De zoutbrug (2 grensvlakken) wordt bijgevolg voorgesteld door een dubbele verticale streep.
- De concentraties van de elektrolyten worden tussen haakjes vermeld.
- Het halfsysteem waar oxidatie optreedt wordt steeds links (L) genoteerd.
- Het halfsysteem waar reductie plaatsgrijpt wordt uiteraard dan rechts (R) geschreven.

## 2.3 Toepassingen

### 1. Bepaling van de celpotentiaal

Voor de bepaling van de EMS van de cel dient eerst nagegaan te worden of de cel in standaardomstandigheden opgebouwd werd. In bovenstaand voorbeeld is dit het geval.

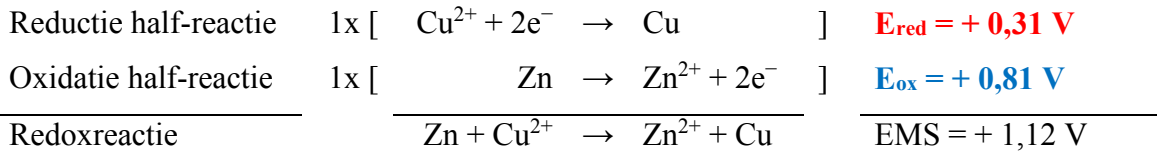
Bijgevolg is de celpotentiaal gelijk aan  $EMS^0 = E_{\text{red}}^0 + E_{\text{ox}}^0$

Reductie half-reactie	1x [	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	]	$E_{\text{red}}^0 = +0,34 \text{ V}$
Oxidatie half-reactie	1x [	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	]	$E_{\text{ox}}^0 = +0,76 \text{ V}$
Redoxreactie		$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$		$EMS^0 = +1,10 \text{ V}$

Na verloop van tijd zal de Zn-staaf smaller en de Cu-staaf dikker geworden zijn. Merk op dat in functie van de tijd de celpotentiaal zal wijzigen ten gevolge van een wijziging in concentratie van  $Cu^{2+}$  en  $Zn^{2+}$  (niet-standaardtoestand).



Indien bijvoorbeeld de concentratie aan  $Zn^{2+}$  gelijk was aan 0,02M en de concentratie aan  $Cu^{2+}$  gelijk was aan 0,1M dient de celpotentiaal berekend te worden aan de hand van de elektrodepotentiaal in niet-standaardtoestand.



$$E_{red} = E_{red}^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = 0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[Cu]}{[Cu^{2+}]} = 0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{0,1} = 0,31 V$$

$$E_{ox} = E_{ox}^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = 0,76 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn]} = 0,76 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{0,02}{1} = 0,81 V$$

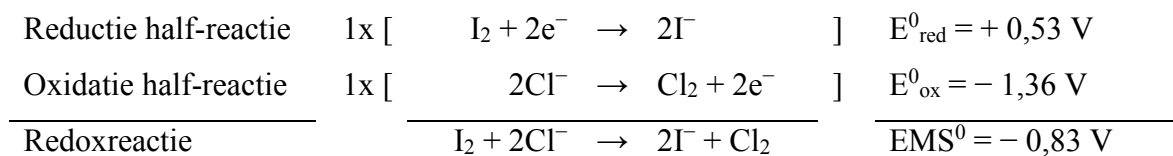
## 2. Richting van een reactie

De richting van een redoxreactie wordt bepaald door  $\Delta G$ . Een negatieve  $\Delta G$  en bijgevolg een positieve EMS, resulteren in een spontane reactie (kenmerkend voor een galvanische cel). Om een galvanische cel te construeren op basis van twee deelreacties, dient men de deelreacties zo te combineren zodat een positieve EMS verkregen wordt.

Toepassing: Is  $I_2$  in staat om  $Cl^-$  te oxideren in standaardtoestand of is omgekeerd  $Cl_2$  in staat om  $I^-$  te oxideren in standaardtoestand?

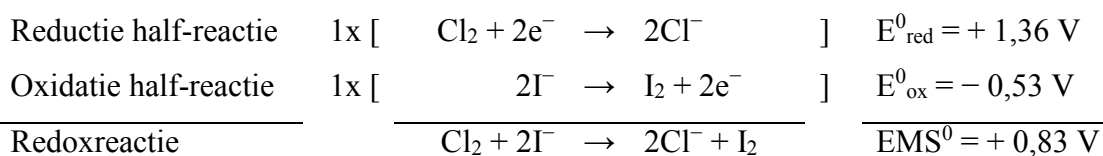
Gegeven:  $E^0_{I_2/I^-} = + 0,53 V$ ,  $E^0_{Cl_2/Cl^-} = + 1,36 V$

Deel 1: Is  $I_2$  in staat om  $Cl^-$  te oxideren?



Aangezien  $EMS^0 < 0$ , zal  $\Delta G^0 > 0$  en gaat de reactie niet op.  $I_2$  is niet in staat om  $Cl^-$  te oxideren tot  $Cl_2$  in standaardtoestand.

Deel 2: Is  $\text{Cl}_2$  in staat om  $\text{I}^-$  te oxideren?



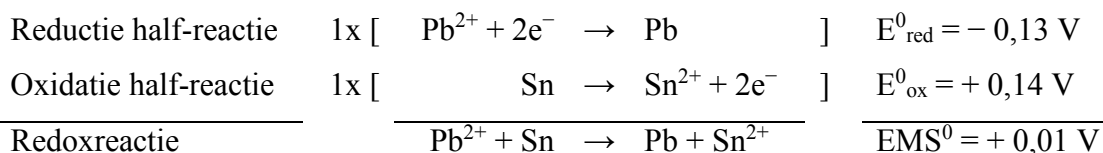
Aangezien  $\text{EMS}^0 > 0$ , zal  $\Delta G^0 < 0$  en gaat de reactie op.  $\text{Cl}_2$  is in staat om  $\text{I}^-$  te oxideren tot  $\text{I}_2$  in standaardtoestand.

In sommige gevallen waar de  $E^0$ -waarden van beide halfsystemen dicht bij elkaar liggen, zal ook de concentratie een invloed hebben op de richting (spontaneïteit) van een redoxreactie.

Toepassing: Gaat de reactie  $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$  spontaan door?

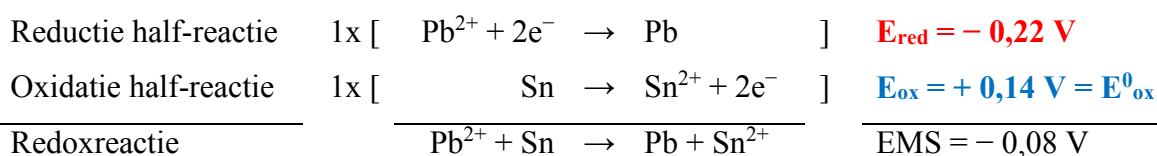
Gegeven:  $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ V}$

Deel 1: in standaardtoestand?



In standaardtoestand zal de reactie spontaan doorgaan. Een galvanische cel is gevormd.

Deel 2: indien  $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$  en  $[\text{Sn}^{2+}] = 1 \text{ M}$ ?



$$E_{\text{red}} = E_{\text{red}}^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = -0,13 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Pb}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = -0,13 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{0,001} = -0,22 \text{ V}$$

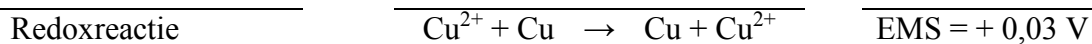
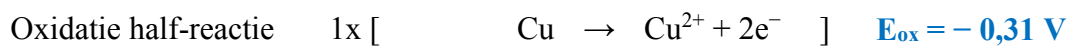
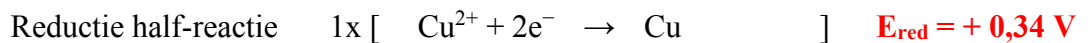
$$E_{\text{ox}} = E_{\text{ox}}^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = 0,14 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}]} = 0,14 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{1} = 0,14 \text{ V}$$

In niet-standaardtoestand onder de beschreven condities zal de reactie niet spontaan doorgaan. Indien de  $E^0$ -waarden dicht bij elkaar liggen kan de concentratie van het elektrolyt een invloed uitoefenen op de spontaneïteit van een redoxreactie.

### 3. Concentratie-cel

Indien beide halfsystemen van een galvanisch element gelijk zijn aan mekaar, op de concentraties van de actieve bestanddelen na, spreekt men van een concentratie-cel.

Toepassing: Bepaal de EMS van een cel waarbij het ene halfsysteem bestaat uit een koperelektrode gedompeld in een 1 M oplossing aan  $\text{Cu}^{2+}$  en het andere halfsysteem eveneens bestaat uit een koperelektrode die echter gedompeld is in een 0,1 M oplossing aan  $\text{Cu}^{2+}$ . De  $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$ .



$$\mathbf{E_{red}} = E_{red}^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = 0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{1} = \mathbf{+0,34 \text{ V}}$$

$$\mathbf{E_{ox}} = E_{ox}^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = -0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]} = -0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{0,1}{1} = \mathbf{-0,31 \text{ V}}$$

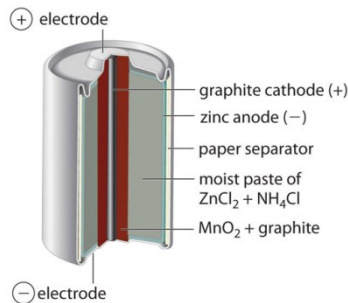
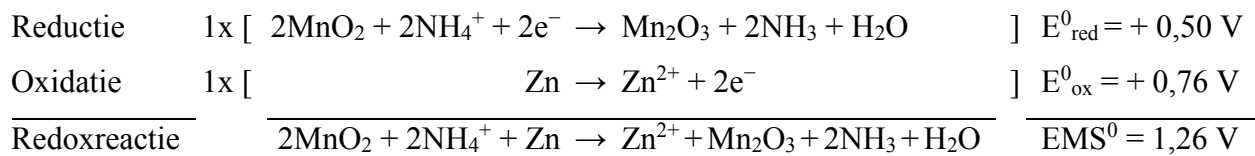
De galvanische cel zal bijgevolg spontaan stroom leveren tot de concentraties in beide halfsystemen (en dus de potentialen) gelijk zijn aan elkaar.

Een biologische cel kan, voor wat betreft het bepalen van de **membraanpotentiaal** beschouwd worden als een concentratie-cel. Een membraanpotentiaal is een elektrische potentiaal die ontstaat tussen beide kanten van een membraan van vele soorten cellen (bv. spier- en zenuwcellen). Dergelijke potentiaal ontstaat wanneer er ongelijke concentraties aan bepaalde type ionen aanwezig zijn in het binnenste van de cel en daarbuiten.

### 4. Batterijen

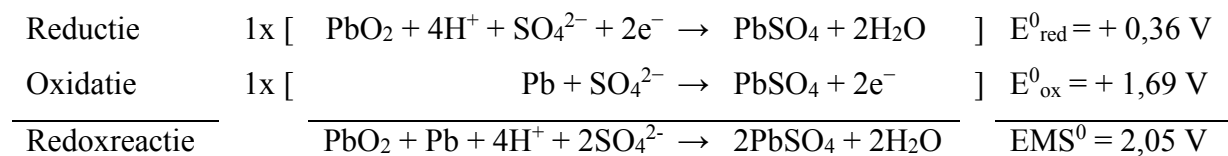
We zullen hier twee types batterijen bespreken: de droge cel batterij (een niet-heroplaadbare batterij) en de lood-accu batterij (een heroplaadbare batterij).

Eén van de meest gebruikte batterijen is de droge cel batterij die in zaklantaarnen gebruikt wordt. Binnen dergelijke batterij wordt onderstaande redoxreactie spontaan bekomen. Het totaal voltage onder standaardomstandigheden bedraagt 1,26 V. Door variatie in concentraties wordt de welgekende 1,5 V bekomen.

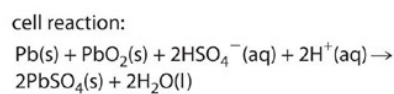
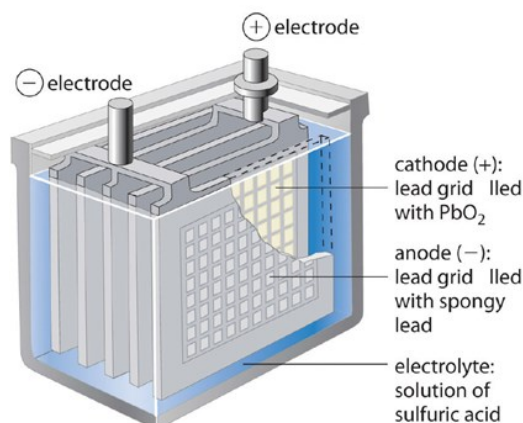


(1)

In een loodaccu wordt onderstaande galvanische cel gebruikt.



Het potentiaalverschil van één galvanische cel in standaardtoestand bedraagt ongeveer 2V. In zo'n cel bestaat de anode uit (sponsachtig) loodmetaal ( $\text{Pb}_{(s)}$ ) en de kathode uit (sponsachtig) looddioxide ( $\text{PbO}_2$ ) gefixeerd op een onderlaag van lood. De elektrolytoplossing bevat  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . In de praktijk is een loodaccu uitgerust met 6 galvanische cellen die in serie geschakeld zijn. Dit resulteert in een spanning van 12V. Bij de galvanische werking van de accu wordt zowel materiaal van de anode als van de kathode verbruikt, maar ook  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



(1)

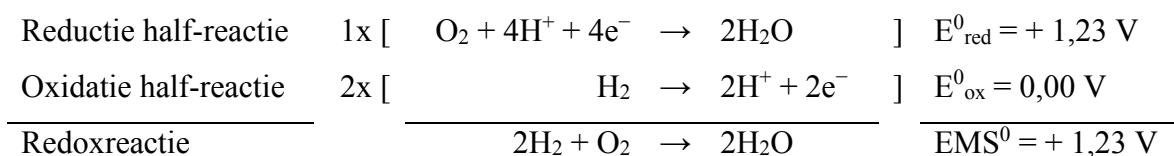
Deze accu kan worden heropgeladen door het aanleggen van een spanning groter dan en tegengesteld aan de celpotentialiaal. De reacties verlopen dan in de tegengestelde richting (werking van een elektrolysecel). De stroom (elektriciteit) nodig om de accu te herladen wordt normaal geleverd door de rijdende auto zelf (via een alternator/generator). Wanneer in praktijk het herladen niet met 100 % stroomrendement verloopt, zal na een zekere periode de concentratie aan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dalen, waardoor ook de celpotentialiaal daalt. De celpotentialiaal van verouderde accu's kan voor een korte periode terug hersteld worden door extra  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toe te voegen. Om een lege accu te herladen kan men elektriciteit van het stroomnet afnemen.

## 5. Brandstofcel

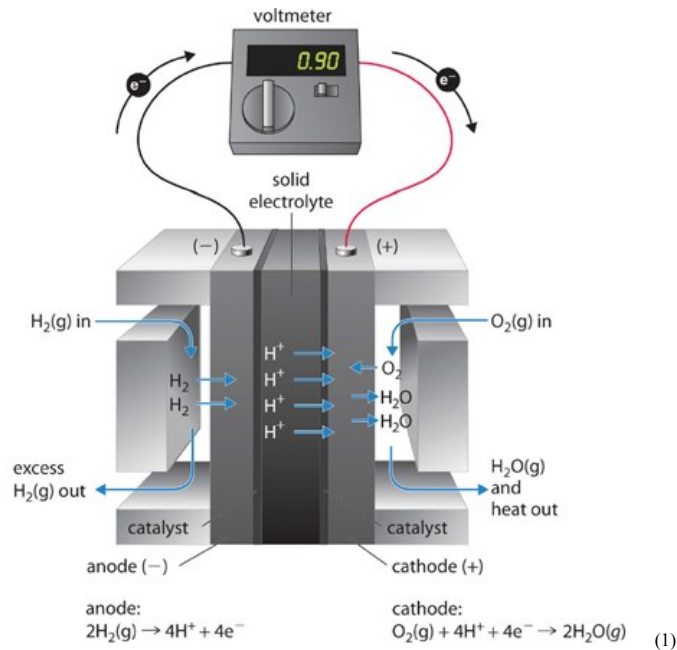
Een brandstofcel is een galvanische cel waar chemische energie rechtstreek omgezet wordt tot elektrische energie. Dit geeft immers een hoger rendement (40-60% winst) dan wanneer men het klassieke procédé toepast om elektrische energie te winnen uit brandstoffen. In het klassieke proces wordt de brandstof eerst verbrand waarbij de warmte gebruikt wordt om stoom te maken die vervolgens een generator op gang duwt. Tot op heden is een wereldwijde introductie van brandstofcellen echter nog niet van toepassing gezien de hoge kostprijs en problemen met de betrouwbaarheid.

Brandstofcellen dienen continu gevoed te worden met reagentia aangezien de reactieproducten continu verwijderd worden. Dit in tegenstelling met batterijen waar chemische energie gestockeerd blijft in de cel.

Een voorbeeld is de  $\text{H}_2\text{-O}_2$  brandstofcel. Onderstaande redoxreactie vinden plaats.



In standaardomstandigheden wordt een potentiaalverschil van 1,23 V aangetroffen. Indien men echter de druk van de afzonderlijke componenten verschillen van 1 atm, dienen de elektrodepotentialen in niet-standaardtoestand bepaald te worden. In de figuur wordt dus een situatie in niet-standaardtoestand weergegeven.



## 6. Standaardpotentiaal in biologische systemen

In biologische systemen gebeuren de meeste reacties in de nabijheid van  $\text{pH} = 7$ . Vandaar dat in de biochemie de standaardconcentratie aan  $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  genomen wordt. In de biochemie is voor een halfreactie ( $a\text{A} + d\text{H}^+ + n\text{e}^- \rightleftharpoons b\text{B}$ ) waarbij  $\text{H}^+$  voorkomt in het linkerlid van de reactievergelijking, de Nernstvergelijking:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a \cdot [\text{H}^+]^d}$$

waaruit volgt dat het verband tussen de “chemische” ( $E^0$ ) en de “biologische” standaardreductiepotentiaal ( $E^{0'}$  weergegeven met een accent) van een halfreactie (waarin  $\text{H}^+$  voorkomt in het linkerlid) gegeven wordt door:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln [\text{H}^+]^{-d} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a} = E^0 + \frac{0,059 \cdot d}{n} \log(10^{-7}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a}$$

Waaruit volgt dat bij  $\text{pH}$  van 7,00:

$$E^{0'} = E^0 - 0,413 \frac{d}{n}$$

In onderstaande tabel zijn aldus voor een aantal halfreacties de standaardreductiepotentialen weergegeven bij enerzijds  $\text{pH} = 0,00$  en  $\text{pH} = 7,00$ .

	Bij pH = 0,00	Bij pH = 7,00
Halfreactie	$E^0$ (V)	$E^{0'}$ (V)
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771	+ 0,771
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{1+}$	+ 0,337	+ 0,337
$2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000	- 0,413
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,229	+ 0,816
$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,83	+ 0,42
$\text{CH}_3\text{CHO} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	+ 0,213	- 0,20

Daaruit is af te leiden dat de standaardreductiepotentialen van reacties waarbij geen  $\text{H}^+$  in de reactievergelijking voorkomt, uiteraard onafhankelijk zijn van de pH van de oplossing. Indien dit wel het geval is daalt de reductiepotentiaal met stijgende pH en daalt het oxiderend vermogen.

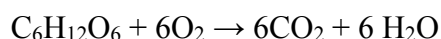
## 7. Biologische cellen en ATP productie

Biologische cellen passen de principes van elektrochemische cellen toe bij de generatie van energie. Het mechanisme hierachter is zeer complex maar kan vereenvoudigd voorgesteld worden door onderstaand twee-stappenproces:

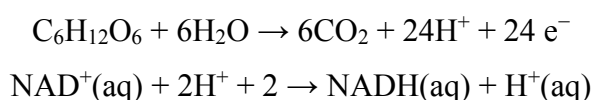
- De energetische waarde in voeding (bindingsenergie van brandstoffen) wordt gebruikt om een elektrochemische potentiaal te genereren.
- De verkregen potentiaal wordt op zijn beurt gebruikt in de productie van ATP waar de energie opgeslagen wordt in een hoogenergetische binding.

De deeltjes die hiervoor zorgen, bevinden zich in het membraan van de energiecentrales van ons lichaam, de mitochondriën.

Nemen we als voorbeeld de **verbranding van glucose**. Globaal ziet de reactie er als volgt uit:

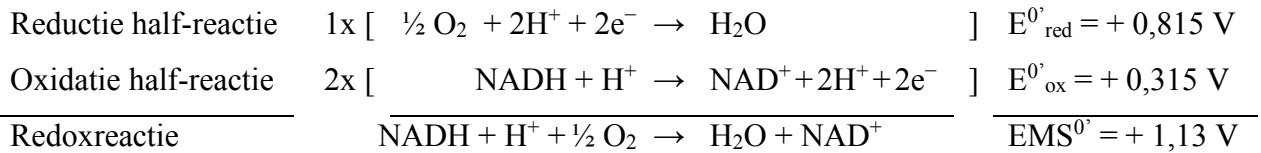


In werkelijkheid verloopt deze omzetting niet in één stap, maar in verschillende stappen. In wat volgt zullen we een vereenvoudigde versie hanteren met de focus op elektrochemische omzettingen. In een eerste vereenvoudigde stap zet glucose zich om met vorming van protonen en elektronen. Deze protonen en elektronen worden door  $\text{NAD}^+$  (nicotinamide adenine dinucleotide), een biologisch oxiderend reagens opgenomen.

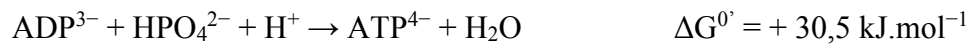


Bemerk dat voor bovenstaand redoxsysteem geen globale reactie wordt geschreven aangezien er in werkelijkheid tal van tussenstappen zijn.

In het membraan van de mitochondriën zal NADH gebruikt worden, via een aantal tussenstappen weliswaar, om O<sub>2</sub> om te zetten in water.



Dit betekent dat de vrije energie die vrijkomt per mol NADH gelijk is aan  $-218 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Deze energie kan vervolgens gebruikt worden voor de omzetting van ADP naar ATP.





### 3. Oefeningen

#### 3.1 Basis

1. Een halfcel bestaande uit een Pt-elektrode, gedompeld in een oplossing van 1 M  $\text{MnO}_4^-$ , 1 M  $\text{Mn}^{2+}$  en 1 M  $\text{H}^+$  wordt verbonden met een tweede halfcel van 1 M  $\text{Br}^-$  en 1 M  $\text{Br}_2$ .

Gegeven:  $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = + 1,51 \text{ V}$        $E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = + 1,07 \text{ V}$

Gevraagd: Schets de cel en toon aan

- Welk is de positieve en de negatieve elektrode
  - Welk is de anode, welk is de kathode
  - Hoe verloopt de stroom buiten de cel
  - Hoe verloopt de stroom in de cel
  - Hoeveel bedraagt de standaard EMS van de cel (+ 0,44 V)
  - Hoe veranderen de concentraties aan  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Br}_2$  en  $\text{Br}^-$
  - Wat is de globale celreactie
2. Bereken de potentiaal die een indifferent-elektrode gedompeld in een oplossing van 0,3 M  $\text{KMnO}_4$ ; 0,2 M  $\text{MnSO}_4$  en 0,02 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zou aannemen? (1,38 V) Teken bovendien de halfcel. Gegeven:  $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = + 1,51 \text{ V}$

3. Een chloor-elektrode ( $P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm}$ ), gedompeld in 1 liter oplossing van 0,2 M  $\text{NaCl}$  en een nikkel-elektrode gedompeld in 1 liter oplossing van 0,01 M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  vormen samen een galvanisch element.

Gegeven:  $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = - 0,25 \text{ V}$        $E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = + 1,36 \text{ V}$

Gevraagd:

- Totale celreactie
  - Hoe verloopt de stroom buiten de cel
  - Wat is de + en de – elektrode. Teken de cel
  - Wat is de standaard-EMS van de cel (1,61 V)
  - Wat is de EMS van de cel (1,71 V)
  - Wat is de affiniteit (of  $\Delta G$ ) voor de celreactie (-330.000 J)
4. Voor een galvanisch element bestaande uit:
- Halfcel A :  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  met  $(\text{Zn}^{2+}) = 0,1 \text{ M}$      $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$
- Halfcel B :  $\text{H}^+/\text{H}_2$  met  $(\text{H}^+) = 0,001 \text{ M}$      $E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 \text{ V}$  met  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$
- Schets de cel

- b) Geef de richting van de elektronenstroom
- c) Welk is de anode, de kathode
- d) Bereken de EMS (0,613 V)

5. Gegeven:

$\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}(0,04 \text{ M}) // \text{pH} = 2, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(0,1\text{M}), \text{Cr}^{3+}(0,2\text{M})/\text{Pt}$

$E^\circ\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,41 \text{ V}$                        $E^\circ\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1,33 \text{ V}$

Gevraagd:

- a) Geef de halfcelreacties en de totale celreactie
  - b) Bepaal de elektrodepotentialen van beide halfcellen (− 0,451V; 1,059V)
  - c) Bepaal de EMS van deze galvanische cel (1,51V)
6. Door elektrolyse van een sterk verdunde  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -oplossing tussen inerte Pt-elektroden bekomt men op de anode 10,5 l  $\text{O}_2$ -gas bij S.T.P. voorwaarden na 15 uren.

Gegeven:  $E^\circ\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,23 \text{ V}$                        $E^\circ\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2 = -0,83 \text{ V}$

omgeving van de anode wordt zuur

omgeving van de kathode wordt basisch

Gevraagd:

- a) Geef de elektrodereacties en de globale cel-reactie
- b) Bepaal de stroomintensiteit in A. (3,35 A)
- c) Bereken ook het aantal liter  $\text{H}_2$ -gas dat wordt gevormd (21 L)

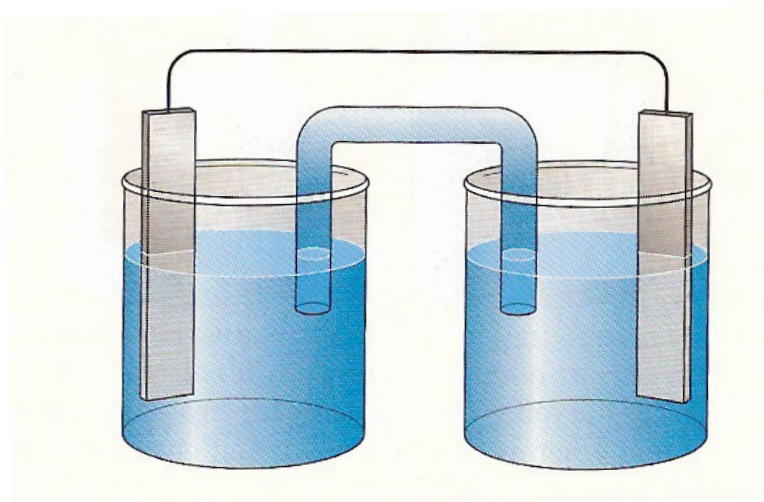
**3.2 Gevorderd**

1. Beschouw een galvanische cel met  $(\text{Cr}^{3+})=0.15\text{M}$ ,  $(\text{Al}^{3+})=0.30\text{M}$  en  $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})=0.55\text{M}$ .

Gegeven:  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$                        $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66$                       EMS = 3,01 V

Gevraagd:

- a) Werk de reactie uit ( $2\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 2 \text{Al}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ )
- b) Duid alle onderdelen aan op onderstaande galvanische cel (de elektroden, de ionen in de respectievelijke oplossingen, de positieve en de negatieve elektrode, de richting van de elektrische stroom)



- c) Bereken de pH ( $\text{pH} = 0.05$ )
- d) Bereken  $\Delta G^0$  en  $K$  voor de reactie bij  $25^\circ\text{C}$  ( $\Delta G^0 = -1730941 \text{ J}$ ;  $K = 10^{304}$ )
7. We beschikken over een oplossing waarin dijood en salpeterzuur aanwezig zijn, beide met een concentratie van 1M. Gebruik de tabel met reductiepotentialen in de cursus voor het oplossen van deze vraag
- a) Zal kaliumpermanganaat in staat zijn om dijood om te zetten naar jodaat?
- b) Vul voor de reactie onderstaande tabellen in:

Componenten + hun oxidatiegetal			

Oxidans voor reactie	Reductans voor reactie

- c) Geef de deelreacties en geef aan welke de oxidatie en reductiereactie is
- d) Geef de totaalreactie
- e) Bereken de evenwichtsconstante voor deze reactie
- f) Geef voor onderstaande vragen een antwoord en geef hiervoor een verklaring
- Welk halfsysteem is de anode?
  - Welk halfsysteem is de kathode?
  - Welke elektrode is positief?
  - Welke elektrode is negatief?
  - Uit welk materiaal bestaat de anode?
  - Uit welk materiaal bestaat de kathode?

- g) Is het oxiderend vermogen van een dijood-jodaat-oplossing in zuur milieu en in standaardtoestand  /  /  het oxiderend vermogen van een oplossing van 0,1 M dijood en 0,2 M jodaat bij  $\text{pH} = 3$ ? Toon aan via berekeningen.

### **Literatuurlijst**

1. Principles of General Chemistry (v1.0)(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/>)
2. [www.substech.com](http://www.substech.com)
3. Algemene Chemie, uitgave 2006, Prof. Dr. I. Van Driessche, Prof. Dr. A. Goeminne

Deze cursus is enkel voor persoonlijk gebruik en mag op geen enkele manier verdeeld worden.