

Redoxreacties

Redoxreacties	1
Redoxreacties	2
1. Inleiding	2
2. Redoxreacties in zuur milieu	8
3. Redoxreacties in basisch milieu.....	11
4. Oefeningen	12
5. Elektrochemie.....	13
5.1. De redoxpotentiaal	15
5.2. Richting van een redoxreactie – galvanische elementen.....	19
5.3. Corrosie van metalen.....	23
5.4. Elektrolyse	28
5.4.1. Elektrolyse in een waterige oplossing met niet-aantastbare elektroden	29
5.4.2. Elektrolyse met aantastbare elektroden	31
6. Batterijen	32
7. Practicum:Jodometrie.....	37
1. Zuren en oxidatoren	43

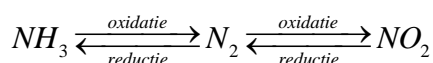
LEERPLANDOELSTELLINGEN leerplan 2014-007		LEERINHOUDEN
De leerlingen kunnen		
46	redoxvergelijkingen opstellen vertrekkende van de gegevens van het experiment.	Oxidatie en reductie Stijgen en dalen van het oxidatiegetal Oxidator en reductor
47	redoxvergelijkingen opstellen voor reacties in zuur en in basisch midden.	Elektronenbalans Ladingsbalans Massabalans Deeltjesvergelijking
48	een redoxreactie uitvoeren.	Leerlingenpracticum
49	de relatieve sterkte van reductors en oxidators afleiden uit experi-mentele waarnemingen.	Geconjugeerd redoxstelsel
50	het principe van de elektrochemische cel schematisch weergeven.	Galvanische cel Brandstofcel Halfcel Evenwichtspotentiaal E_{cel} Anodische oxidatie en kathodische reductie
51	met behulp van een tabel, waarin redoxsystemen gerangschikt zijn volgens de waarde van hun standaardredoxpotentiaal E° , het potentiaalverschil ΔE° berekenen.	Standaardredoxpotentiaal E° Standaardwaterstofelektrode Potentiaalverschil ΔE° De richting van redoxreacties voorspellen onder standaardom-standigheden
52	een elektrolyse als een redoxreactie herkennen en de werking van een elektrolysecel uitleggen.	Elektrolyse Elektrolysecel versus galvanische cel

Redoxreacties

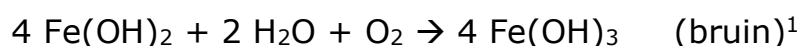
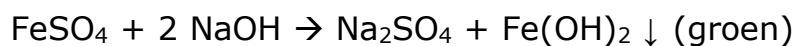
1. Inleiding

Heel wat reacties die we reeds in het verleden hebben gezien, zijn oxidatiereacties (o.a. verbranding, omzetting van organische verbindingen zoals bijvoorbeeld in citroenzuurcyclus, alcoholische gisting, Calvin-Benson cyclus, synthese van organische verbindingen, etc...).

De begrippen oxidatie en reductie, oxidator en reductor kwamen reeds in het eerste en tweede jaar van de tweede graad aan bod, én werden herhaald in het eerste jaar van de derde graad (zie hoofdstuk alcoholen). In het derde of vierde werd een oxidatie gedefinieerd als het verbinden met het element zuurstof, een reductie als het onttrekken van het element zuurstof. Dat was ook historisch gezien de eerste definiëring van de begrippen. De oxidator was de stof die het element zuurstof leverde en zelf een reductie ondergaat, de reductor was de stof die zich verbond met het element zuurstof, en zodoende een reductie deed opgaan. Later toonde men aan dat het onttrekken van/verbinden met het element waterstof ook een oxidatie/reductie is.



Proef:

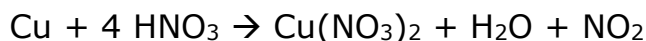


Waarneming: er ontstaat een groene kleur, die na schudden verdwijnt. Bij toevoegen O_2 ontstaat een roestkleurige oplossing van ijzer(III)hydroxide.

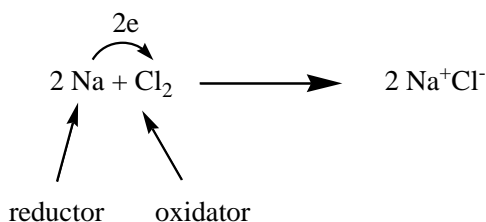
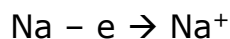
¹ Met KSCN kan men de Fe^{3+} ionen aantonen, ware het niet dat de ionen uit de oplossing verdwijnen door de neerslagvorming.

Omdat de rol van waterstof en zuurstof soms wordt overgenomen door andere elementen, kenden deze definitieën hun beperking. Al snel werd duidelijk dat elektronen een belangrijke rol spelen tijdens oxidatie-reductiereacties (redoxreacties) en dat redoxreacties gepaard gaan met 'verschuivingen' van elektronen.

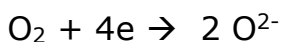
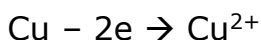
bv.: $\text{Cu} + \text{HNO}_3$ (proef)



of: $2 \text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Na}^+\text{Cl}^-$



of $2 \text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$

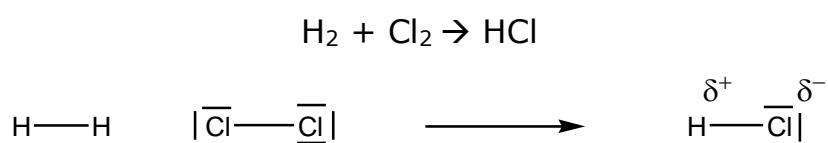


Uit vorige jaren weten we reeds dat:

- een oxidatie gaat altijd gepaard met een reductie (de elektronen die worden afgestaan, moeten worden opgenomen door een andere stof/ander element);
- de oxidatie wordt gedefinieerd als de (deel)reactie waarbij één of meerdere elektronen worden afgestaan (geheel of gedeeltelijk);

- de reductie is de (deel)reactie waarbij één of meerdere elektronen worden opgenomen (geheel of gedeeltelijk);
- de oxidator is de stof die één of meerdere elektronen opneemt (zodat een oxidatie kan verlopen) en hierdoor wordt gereduceerd;
- de reductor is de stof die één of meerdere elektronen afstaat (zodat een reductie kan verlopen) en hierdoor wordt geoxideerd.

De elektronen worden soms maar gedeeltelijk afgestaan:



Het begrip oxidatietrap werd ingevoerd om de verschuiving van elektronen makkelijker voor te stellen of bij te houden. Oxidatietrappen zijn niet meer dan een handig hulpmiddel. De oxidatietrap is een getal – weergegevens als Romeins cijfer – dat weergeeft hoeveel elektronen een atoom meer (negatieve OT) meer of minder (positieve OT) heeft dan in ongebonden toestand of dat weergeeft hoeveel elektronen een atoom geheel of gedeeltelijk heeft opgenomen of afgestaan. In het geval van poly-atomische moleculen is de OT is een getal dat weergeeft wat de lading van het atoom zou zijn indien de bindingselektronen worden toegekend aan de meest elektronegatieve bindingspartner.

Een oxidatie is dus een deelreactie waarvan de oxidatietrap van één van de elementen uit de stof stijgt, de reductie is een deelreactie waarvan de oxidatietrap van één van de elementen uit de stof daalt, de oxidator is een stof die gereduceerd wordt (de oxidatietrap van één van zijn elementen daalt), de reductor is een stof die geoxideerd wordt (de oxidatietrap van één van zijn elementen stijgt).

Bepaling van oxidatietrappen:

(zie vroeger)

Kort gesteld:

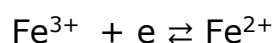
- de som van de oxidatietrappen van alle atomen is altijd gelijk aan de lading van het deeltje waar de atomen van uitmaken; de oxidatietrap van een mono-atomisch ion is bijgevolg altijd gelijk aan zijn ionlading; de oxidatietrap van ionen uit groep Ia, IIa en IIIa zijn altijd gelijk aan +I, +II en +III;
- de oxidatietrap van een element in een enkelvoudige stof is altijd gelijk aan 0;
- behalve in peroxiden (en enkelvoudige stoffen), is de oxidatietrap van het element O -II; in peroxiden bedraagt de oxidatietrap van zuurstof -I (vb. H₂O₂);
- waterstof heeft, behalve in enkelvoudige stoffen, oxidatietrap +I²;
- in geval van atoombindingen dient men volgende in acht te nemen voor het bepalen van de oxidatietrap (vergelijking van het aantal elektronen in de verbinding met het aantal elektronen in ongebonden toestand):
 - niet bindende elektronenparen (vrije doubletten) worden gerekend bij het atoom waar ze getekend bij staan;
 - een bindend elektronenpaar wordt volledig gerekend tot de bindingspartner met de grootste elektronegativiteit;
 - van een bindend elektronenpaar tussen twee atomen met dezelfde elektronegativiteit, wordt aan elk van de bindingspartners één elektron geteld.

² wat louter een gevolg is van het feit dat het meest elektronegatieve element de bindingselektronen toegewezen krijgt.

Alle elementen hebben minstens één positieve oxidatietrap, gelijk aan het nummer van de groep. Enkel de niet-metalen hebben negatieve oxidatietrappen. ³

Let op: oxidatietrappen zijn niet altijd gehele getallen: vb. Fe₃O₄. Hierin heeft ijzer de oxidatietrap +8/3. Dit kan vreemd lijken, maar dit is het gevolg van het feit dat men er van uit gaat dat alle ijzeratomen dezelfde oxidatietrap hebben. In werkelijkheid bevat deze stof twee Fe³⁺-ionen en één Fe²⁺-ion.

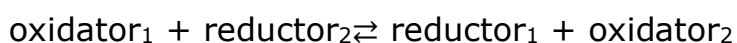
Met elke reductor komt een oxidator overeen, en omgekeerd. De reductor met zijn geconjugeerde oxidator vormen een redoxkoppel:



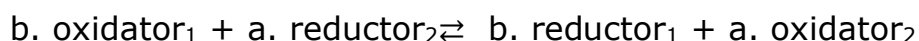
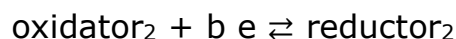
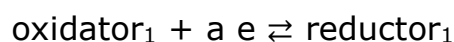
In deze cursus (en de bijgevoegde tabellen) worden redoxkoppels geschreven als reducties. De oxidator staat dus links, de reductor rechts.



Vermits een oxidatie steeds met een reductie gepaard gaat, bestaat een redoxreactie steeds uit twee redoxkoppels:



of indien bij oxidatie en reductie niet evenveel elektronen betrokken zijn:



³ de hoogste positieve oxidatietrap is gelijk aan het groepsnummer (maar wat met S₂O₈²⁻)

Oefening: bepaal de oxidatietrappen van elk element in volgende stoffen:

H_3PO_4	H_2O_2	$Fe(NO_3)_2$
Na_2SO_4	CaO	Na_2SO_3
$KMnO_4$	CaO_2	Cu_3PO_4
$NaCl$	$KClO_3$	NH_4F
Cl_2	$K_2Cr_2O_7$	Ag_2CO_3
$HClO$	H_2CO_3	$K_2Cr_2O_7$
$HClO_2$	$(NH_4)PO_4$	PbO
$HClO_3$	$Ba(NO_3)_2$	PbS_2
$HClO_4$	$CaSO_4$	$Na_2S_2O_3$
<i>ethanol</i>	<i>ethanal</i>	<i>ethaanzuur</i>
<i>propanol</i>	<i>propanon</i>	

Oxidatoren zijn stoffen die gereduceerd worden. Het zijn stoffen die een element bevatten dat in oxidatietrap kan dalen, vb. mono-atomische ionen, stoffen met hoge oxidatietrappen (HNO_3 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$) of enkelvoudige stoffen met sterk elektronegatieve elementen (O_2 , Cl_2 , O_3).

Reductoren zijn stoffen die elementen bevatten die kunnen stijgen in oxidatietrap, zoals bijv. metalen, stoffen met een element die een oxidatietrap bevat die kleiner is dan de maximale (CO , w), negatieve mono-atomische ionen.

Alle elementen hebben minstens één positieve oxidatietrap, gelijk aan het nummer van de groep. Enkel de niet-metalen hebben negatieve oxidatietrappen.

2. Redoxreacties in zuur milieu

Sommige redoxreacties verlopen enkel in zuur milieu, én kennen een verschillend verloop naargelang de concentratie van het zuur.

Proef: $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ of $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} + \text{FeCl}_2$

Waarneming: de oplossing kleurt eerst bruin (lage concentratie zwavelzuur) en later kleurloos (hoge concentratie zuur)

KMnO₄ wordt als oxidator gebruikt tijdens het blekingsproces van jeansbroeken. Na het bleken worden ze gewassen met zand en aluminiumoxide om ze het effect te geven van 'gedragen' kleding.

Het element mangaan heeft verschillende oxidatietrappen. De stoffen met mangaan hebben naargelang de OT van mangaan een verschillende kleur:

MnO_4^- : paars, MnO_4^{2-} : groen; MnO_2 : bruin; Mn^{2+} : kleurloos; Mn: metaal

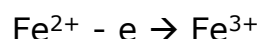
Beschouwen we onderstaande reactie in sterk zuur milieu:



De reactie is vrij complex om de voorgetallen snel te vinden. Het volgen van onderstaande strategie leidt meestal vrij snel tot een oplossing (indien ze correct wordt uitgevoerd).

1) Schrijf de deelreacties:

oxidatie:



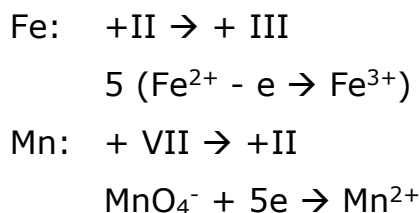
reductie:



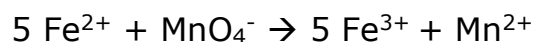
Let op: in de halfreactie/deelreactie worden de stoffen geschreven waarin het element dat geoxideerd/gereduceerd wordt, voorkomt.

(Als het element dat van OT verandert, een coëfficiënt heeft in de stof, vermenigvuldigt men de deelreactie meteen met deze coëfficiënt).

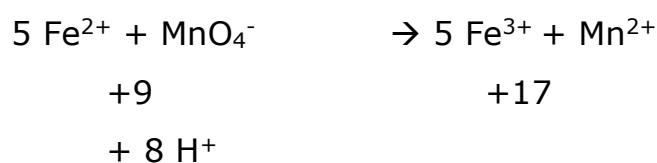
- 2) Vermits elektronen niet kunnen verdwijnen of verschijnen, moet het aantal afgestane en opgenomen elektronen aan elkaar gelijk zijn. De halfreacties worden vermenigvuldigd tot het aantal afgestane en opgenomen elektronen gelijk zijn.



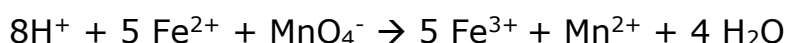
- 3) Men telt nu beide halfreacties op:



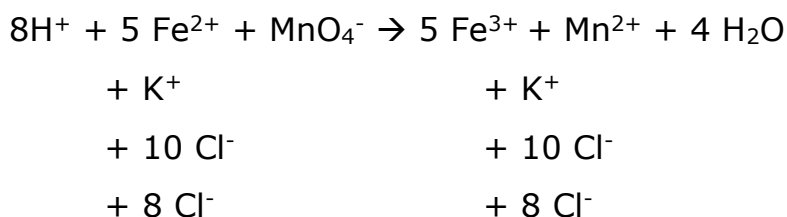
- 4) Vervolgens past men de *wet van behoud van lading toe*: de som van de lading van de uitgangsstoffen moet gelijk zijn aan de som van de lading van de reactieproducten. Is dat niet het geval, dan wordt het evenwicht hersteld door het toevoegen van een voldoende aantal H^+ ionen (in zuur milieu, in basisch milieu zullen dit OH^- ionen zijn). Het teveel aan negatieve ladingen aan één van beide zijden wordt door de protonen gecompenseerd. Zonder deze protonen kan de reactie niet doorgaan, hoewel de exacte rol van deze protonen niet begrepen is.



5) Pas de *wet van behoud van massa* toe: rechts en links van de pijl wordt er aangevuld tot aan beide zijden dezelfde elementen in dezelfde aantallen voorkomen. Let wel: men mag enkel elementen toevoegen die geen wijzigingen in oxidatietrappen met zich meebrengen. In bovenstaand voorbeeld kan men aan de rechterzijde niet 2 O₂ en 4 H₂ toevoegen. Meestal (zometertijd in dit jaar) kan de reactie gebalanceerd worden door het toevoegen van H₂O.



6) Als laatste wordt de stofvergelijking opgesteld: ontbrekende ionen worden links **en** rechts toegevoegd:



wordt:



Vervolledig zelf de reactie in zwak zuur milieu:



Oefening:

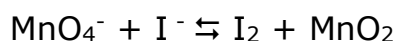


3. Redoxreacties in basisch milieu

Sommige redoxreacties verlopen enkel in basisch milieu, of doen een basisch milieu ontstaan.

Proef: $\text{KMnO}_4 + \text{KI}$

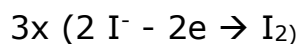
Waarneming: de oplossing kleurt bruin, I_2 kan aangetoond worden met zetmeel.



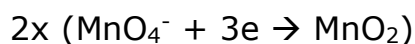
De oplossingsstrategie verschilt nauwelijks van reacties die verlopen in zuur milieu.

- 1) schrijf de deelreacties en vermenigvuldig deze tot het aantal afgestane en opgenomen elektronen gelijk zijn.

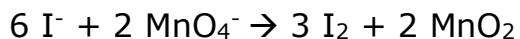
oxidatie: I: $-I \rightarrow 0$



reductie: Mn: $+VII \rightarrow +IV$



- 2) tel beide halfreacties op en pas de wet van behoud van lading toe.

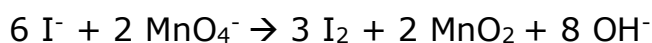


-8

0

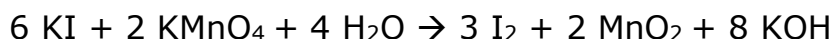
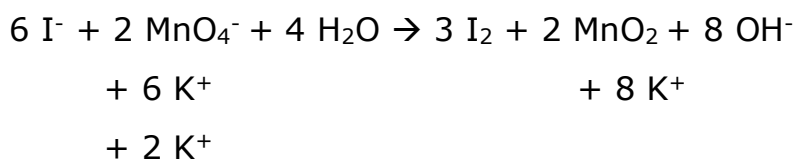
+ 8 OH^-

- 3) pas wet van behoud van massa toe:



+ 4 H_2O

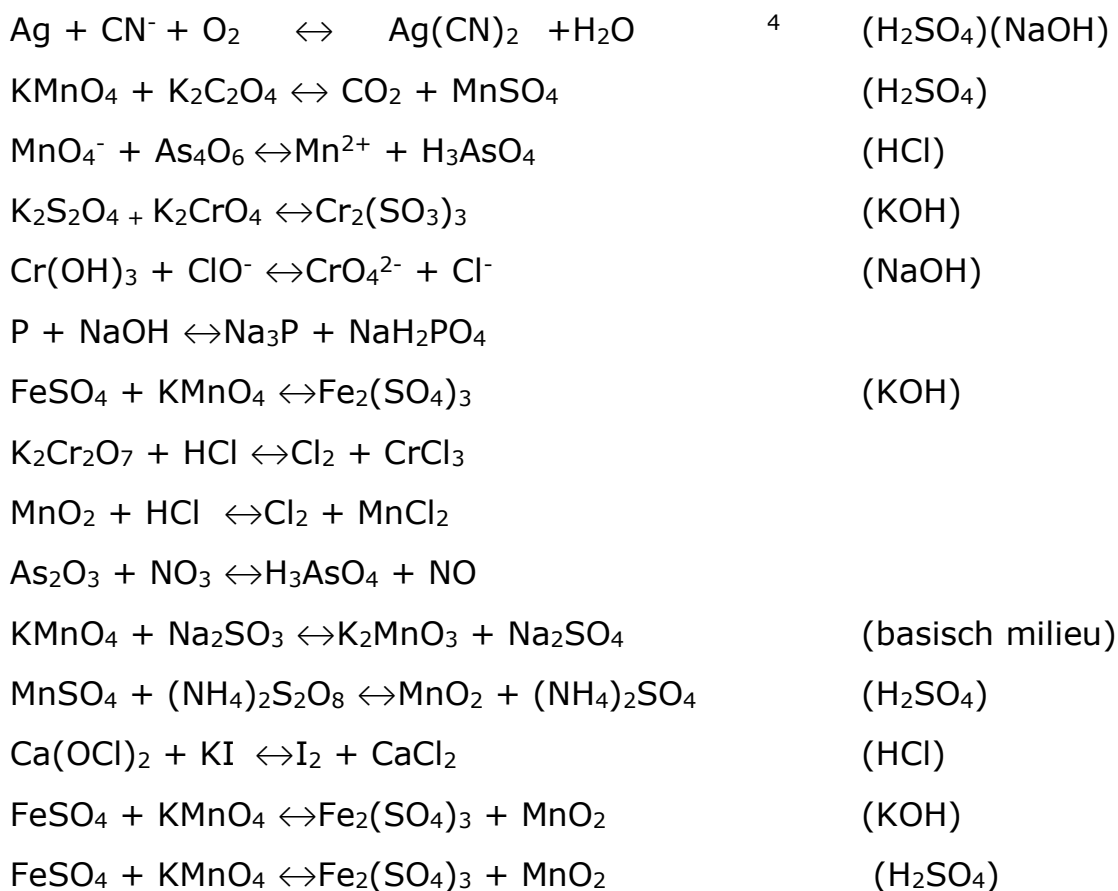
4) stel de stofvergelijking op:



Volgende reactie $\text{KMnO}_4 + \text{NaOH} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{MnO}_4^{2-}$ is een reactie die enkel opgaat in basisch milieu. De OH^- ionen nemen niet deel aan de reactie, maar beletten dat OH^- ionen ontstaan door te zorgen voor een verschuiving van het evenwicht (principe Le Chatelier). Hierdoor wordt de reductie van Mn (+VII) tot Mn (+IV) verhinderd.

4. Oefeningen

Los volgende oefeningen op



⁴ oefening uit Zumdahl

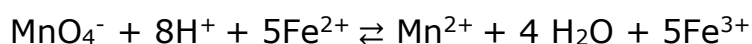
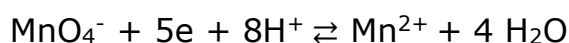
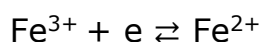
5. Elektrochemie

Onder elektrochemie verstaan we studie van uitwisseling of omzetting van chemische naar elektrische energie en omgekeerd. Ook al klinkt dit niet bekend in de oren, elektrochemie doorkruist ons leven dagelijks: zouten worden vaak geproduceerd door elektrolyse, batterijen (computers, GSM, laptops, horloges) zijn galvanische elementen die stroom leveren, corrosie van metalen vormt een potentieel gevaar voor talrijke constructies.

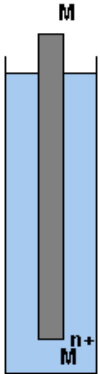
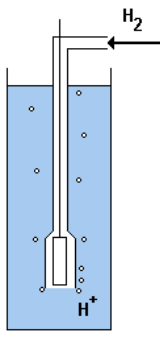
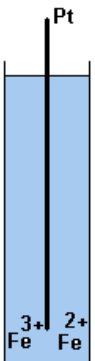
Een halfreactie/halfcel bestaat uit een oxidator en zijn geconjugeerde reductor:



Een redoxreactie bestaat steeds uit een combinatie van twee halfreacties. Als we twee halfreacties bij elkaar brengen (in oplossing), worden elektronen rechtstreeks uitgewisseld tussen de stoffen:



Wanneer we beide redoxkoppels gescheiden houden, maar verbinden met een geleider, lopen de elektronen door de geleider van de ene halfreactie naar de andere. Een constructie opgebouwd uit een redoxkoppel (oxidator in contact met geconjugeerde reductor) wordt een halfcel genoemd. Afhankelijk van de aggregatietoestand kan een halfcel uit één van volgende constructies bestaan:

<p>A) het element dat van OT verandert staat in het ene lid als vaste stof, in het andere als ion</p>	<p>B) het element dat van OT verandert staat in het ene lid als ion en in het andere als gas. De platinadraad bevat platinazwart (fijn verdeeld platina) dat het gas kan absorberen.</p>	<p>C) het element waarvan de OT komt in beide leden als ion voor</p>
		
<p>bv. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$</p>	<p>$2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2$</p>	<p>$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$</p>

Een galvanisch element bestaat uit twee met elkaar verbonden halfcellen. De elektronen die doorheen de geleider lopen, vormen een elektrische stroom, waarmee arbeid kan worden verricht. Chemische energie is omgezet in elektrische energie. Echter, door de elektronenstroom ontstaat een ladingsverschuiving die verder transport verhindert, daarom moeten beide halfcellen verbonden worden door een poreus tussenschot of een zoutbrug. Zodoende kan er een ionenstroom ontstaan die het ladingsverschil compenseert.

Het transport van elektronen kan aangetoond worden met een voltmeter of ampèremeter. We merken hierbij op dat de elektronen stromen in een bepaalde richting. De anode is negatief, hier gebeurt de oxidatie en komen elektronen vrij; de kathode is positief, hier worden elektronen

opgenomen en gebeurt een reductie. Tussen beide halfcellen bestaat een spanningsverschil: de celpotentiala of EMF (electromotoric force).

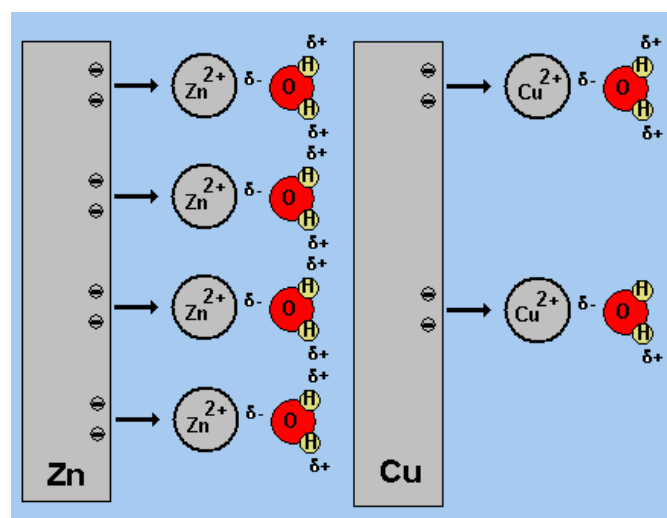
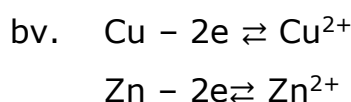
Hoe ontstaat deze spanning ? Kunnen we ze voorspellen ?

Allereerst merken we op dat elektronen uitgewisseld worden, omdat bepaalde stoffen liever elektronen opnemen dan andere, en bepaalde stoffen liever elektronen afstaan dan andere. De stof die het liefst elektronen afgeeft zal bijgevolg elektronen afgeven aan de stof die het liefst elektronen opneemt. Sterke oxidatoren zullen reageren met sterke reductoren. Kan men de neiging van een redoxkoppel om elektronen op te nemen afleiden/voorspellen/ergens terugvinden ?

Het zou in elk geval handig zijn indien men aan elke halfcel een waarde/potentiala zou kunnen toekennen, zodanig dat, indien men een galvanisch element construeert uit twee halfcellen, de grootte (en het teken/de richting van de elektronenstroom) van de celpotentiala kan bepalen als som van de twee "halfcelpotentialen".

5.1. De redoxpotentiala

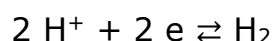
Wanneer men een metaal in een oplossing dompelt, gaan ionen in oplossing en worden elektronen achtergelaten. De staaf wordt bijgevolg negatief, de oplossing positief.



Dit zijn echter ook evenwichtsreacties (naarmate meer ionen in oplossing gaan, hoe negatiever de staaf, hoe moeilijker het wordt voor positieve ionen om de staaf te verlaten en in oplossing te gaan). Tussen de

oplossing en de elektrode heerst een potentiaalverschil: de contactpotentiaal. Afhankelijk van de aard van de stof (het metaal), zal het evenwicht meer naar rechts of links gelegen zijn, en zal de contactpotentiaal groter of kleiner zijn.

Een contactpotentiaal (potentiaalverschil) van een halfcel kan niet absoluut worden gemeten. Om dat op te lossen, werd een bepaalde halfcel als referentie gekozen: de standaardelektrode is de waterstofelektrode (Pt gedompeld in een 1M oplossing oxoniumionen).



Het potentiaalverschil tussen de standaardelektrode gedompeld in een 1M-oplossing van de overeenkomstige reductor, en de te onderzoeken halfcel wordt de standaardreductiepotentiaal (standaardredoxpotentiaal⁵) genoemd. De E_0 van de halfreactie $2 \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ is bijgevolg gelijk aan 0.

Er blijkt een verband te bestaan tussen de standaardreductiepotentiaal, en de evenwichtsconstante van de te onderzoeken halfcel:

$$\log K = \frac{nE_0}{0,059} \quad (n = \text{aantal elektronen dat wordt uitgewisseld}).$$

Het voorvoegsel 'standaard' wijst erop dat de potentiaal bepaald werd/wordt in standaardomstandigheden: 25°C, 1000hPa én een concentratie van 1M. Indien de elektrode wordt gedompeld in een oplossing van zijn overeenstemmende oxidator met een concentratie niet gelijk aan 1, zal de ligging van het evenwicht ook anders zijn (meer of minder ionen gaan in oplossing), met een andere contactpotentiaal tot gevolg. Het verband tussen de gemeten reductiepotentiaal (geen

⁵ De standaardredoxpotentiaal kan gedefinieerd worden als standaardreductiepotentiaal of standaardoxidatiepotentiaal. Deze zijn even groot, maar hebben een tegengesteld teken. In deze cursus gebruiken we enkel de standaardreductiepotentiaal.

standaardreductiepotentiaal meer) en de concentratie (ligging van het evenwicht) wordt gegeven door de wet van Nernst:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$
$$\text{of } E = E_0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[red]}{[ox]}$$
$$\text{of } E = E_0 - \frac{0,059}{n} \log K$$

(waarbij n het aantal uitgewisselde elektronen van de halfreactie voorstelt).

De standaardreductiepotentiaal is dus een maat voor de sterkte van de reductor of oxidator en kan positief of negatief zijn. Als de standaardreductiepotentiaal positief is, worden liever elektronen opgenomen (en moeilijker afgestaan) dan het element waterstof, als de standaardreductiepotentiaal negatief is, worden elektronen liever afgestaan (en moeilijker opgenomen) dan de standaardelektrode.

Op basis van deze standaardreductiepotentiaal, kunnen redoxkoppels gerangschikt worden in een tabel, volgens dalende E_0 -waarde. De sterkste oxidatoren staan in deze tabel linksboven, de sterkste reductoren rechtsonder.

Anders gesteld: hoe positiever de standaardreductiepotentiaal, hoe liever het redoxkoppel zal verlopen van links naar rechts.

Deze tabel is verre van volledig. Een uitgebreidere tabel (29p.) is te vinden op

<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/abc/ems.html>

<http://home.hetnet.nl/~vanadovv/RedPot.html>

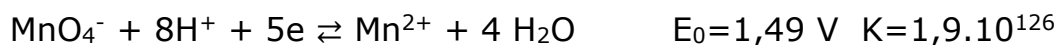
Standaardnormaalpotentialen E_0 van redoxsystemen

Redoxsysteem	E_0 (V)
$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	+ 2,87
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1,78
$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	+ 1,50
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,49
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	+ 1,45
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	+ 1,44
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1,23
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,21
$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	+ 1,18
$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+ 1,07
$2NO_3^- + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons N_2O_4 + 2H_2O$	+ 0,81
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+ 0,80
$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0,77
$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	+ 0,68
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+ 0,58
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+ 0,54
$2H_2O + O_2 + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	+ 0,40
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+ 0,34
$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	+ 0,14
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,00
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr^{3+} + 8OH^-$	- 0,12
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	- 0,13
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	- 0,14
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	- 0,23
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	- 0,35
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	- 0,41
$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	- 0,74
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	- 0,76
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	- 1,03
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	- 1,71
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	- 2,38
$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	- 2,71
$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	- 2,76
$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	- 2,90
$K^+ + e \rightleftharpoons K$	- 2,92
$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	- 3,05

Als we terugkeren naar het galvanisch element opgesteld door twee metaalelektroden, dan kunnen we vaststellen dat door het feit dat het ene metaal liever elektronen afstaat, dus een sterkere reductor is, deze elektrode als negatieve pool gaat fungeren (dit is de anode). De minst negatieve pool bevat de oxidator, en is de kathode. De oxidatie gebeurt dus aan de anode, de reductie aan de kathode.

5.2. Richting van een redoxreactie – galvanische elementen

Beschouwt men de volgende twee redoxkoppels:

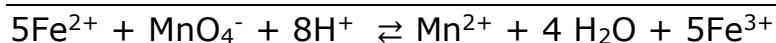
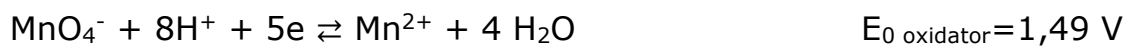


De reactie kan in theoretisch in twee richtingen verlopen, nl.

A)



$$E_{0 \text{ reductor}} = -0,77 \text{ V}$$



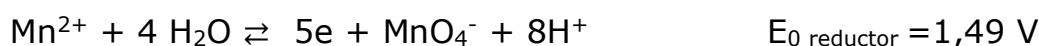
$$E_0 = 1,49\text{V} - 0,77\text{V} =$$

$$E_{0 \text{ oxidator}} - E_{0 \text{ reductor}}$$

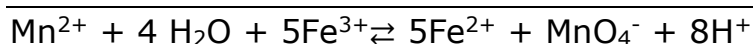
$$= E_{0 \text{ oxidator}} + E_{0 \text{ reductor}}$$

$$E_0 = 0,72\text{V}$$

B)



$$E_{0 \text{ reductor}} = -1,49 \text{ V}$$



$$E_0 = 0,77\text{V} - 1,49\text{V} =$$

$$E_{0 \text{ oxidator}} - E_{0 \text{ reductor}}$$

$$= E_{0 \text{ oxidator}} + E_{0 \text{ reductor}}$$

$$E_0 = -0,72\text{V}$$

Om na te gaan welke reactie in werkelijkheid doorgaat, maken we gebruik van de evenwichtsconstanten:

$$\text{A) } K = \frac{(Mn^{2+})(Fe^{3+})^5}{(MnO_4^-)(Fe^{2+})^5} = \frac{K_2}{K_1^5} = 1,2 \cdot 10^{61}$$

$$\text{B) } K = \frac{(MnO_4^-)(Fe^{2+})^5}{(Mn^{2+})(Fe^{3+})^5} = \frac{K_1^5}{K_2} = 8,5 \cdot 10^{-62}$$

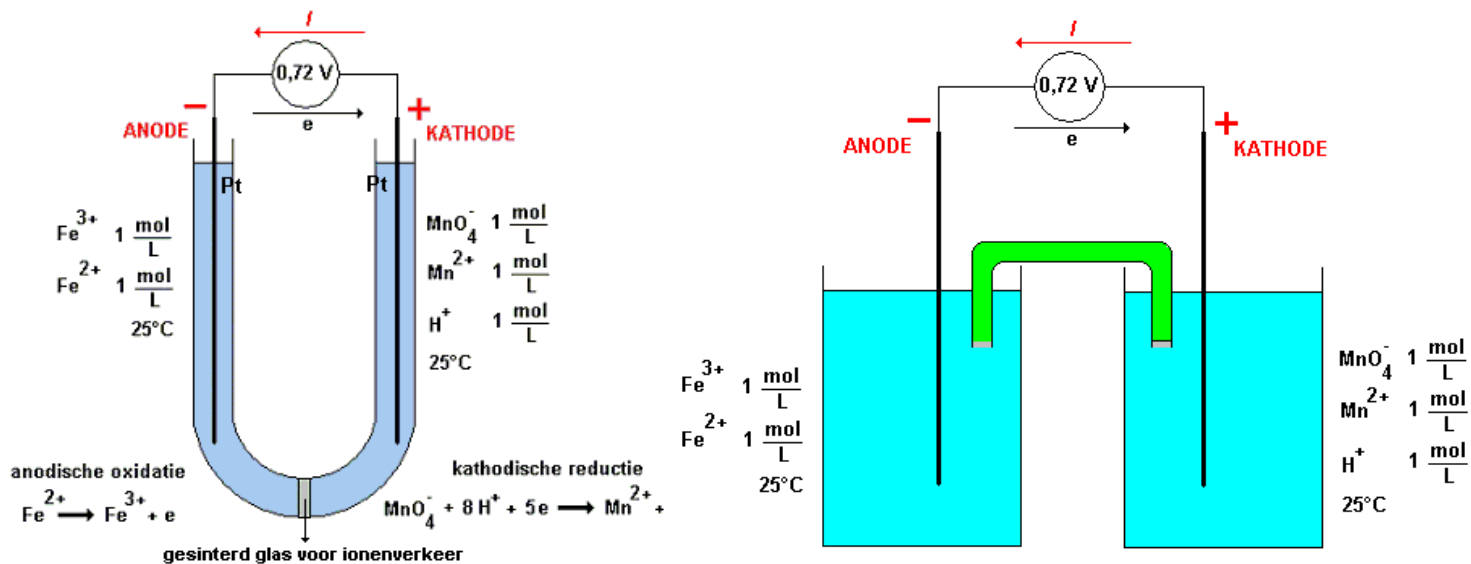
De evenwichtsconstante van de eerste reactie is zeer groot ($>10^2$) wat betekent dat de reactie afloopt naar rechts. De evenwichtsconstante van de omgekeerde reactie is bijgevolg zeer klein, de reactie in deze richting gaat niet door.

Om te zien of een redoxreactie in een bepaalde richting plaats vindt, berekend men de (standaard) celpotentialaal/standaardnormaalpotentialaal (EMF) van het galvanisch element: $E_{0\text{cel}} = E_{0\text{oxidator}} - E_{0\text{reductor}}$

Is de waarde van E_0

- groter dan 0,2, dan loopt de reactie af;
- kleiner dan - 0,2, dan gaat de reactie niet door, maar de omgekeerde reactie is spontaan en aflopend;
- begrepen tussen -0,2 en 0,2, dan is de redoxreactie een evenwichtsreactie.

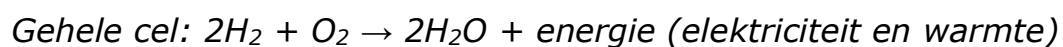
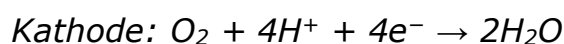
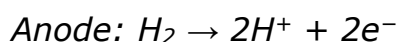
De sterkste oxidator van beide koppels, zal reageren met de sterkste reductor.



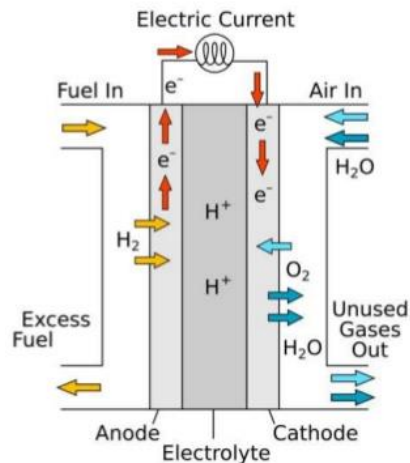
Galvanische elementen leveren dus stroom doordat twee halfcellen met elkaar verbonden zijn. Een **batterij** of een **accu** (zie ook verder) is een galvanisch element, waar de reagentia in opgesloten zitten.

Wanneer steeds nieuwe reagentia worden aangevoerd, spreekt men van een **brandstofcel**.

In onderstaande brandstofcel, worden zuurstofgas en waterstofgas afzonderlijk toegevoerd. Met behulp van een katalysator wordt het waterstofgas gesplitst in twee protonen. De elektronen stromen naar de kathode, en met deze stroom kan een motor worden aangedreven. De protonen stromen doorheen een elektrolyt ook naar de kathode. Bij de kathode reageren de elektronen en protonen met zuurstofgas, waarbij water wordt gevormd. In theorie levert deze cel 1.20V, maar in de praktijk is dit lager (0.5-0.8V).



Werking van een brandstofcel



KdG
Karel de Grote Hogeschool

Oefening:

1. Voorspel wat er gebeurt en geef de reacties die plaatsgrijpen:
 - a. We dompelen een aluminiumstaaf in een ijzer(II)sulfaat-oplossing
 - b. We dompelen een koperstaaf in een lood(II)nitraat-oplossing
 - c. We dompelen een magnesiumlint in een chroomtrichloride-oplossing
2. Door blokken magnesiummetaal of Mg-Al-legeringen aan te brengen op scheepsrompen, pijpleidingen, sluisdeuren en andere stalen constructies beschermt men deze constructies. Verklaar.
3. **Galvaniseren** is het aanbrengen van een dun laagje zink (elektrolytisch of door onderdompelen in vloeibaar zink) op ijzeren voorwerpen. Dit gebeurt op afsluitdraden en -palen, autoakoetswerken, bouten en schroeven enz. De bedoeling is deze voorwerpen te beschermen tegen roestvorming. Verklaar de werking.
4. Bij het in contact brengen van metalen zal men veiligheidshalve de spanningsreeks in het oog houden. Bij het solderen van koperen buizen bijvoorbeeld zal men in het soldeermateriaal zilver verwerken. Waarom?

5. We verbinden volgende halve cellen. Geef de volledige celreactie. Geef aan of de reactie aflopend is, tot een evenwicht leidt geeft of niet doorgaat (omgekeerde reactie gaat wèl door). Teken de galvanische cel.

- a) $\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$ $\text{Al}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Al}$
- b) $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + 4 \text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{Cd}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Cd}$ $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

6. Construeer met behulp van de E_0 -waardentabel een galvanische cel die stroom levert onder een spanning van 2V.

7. Construeer met behulp van de E_0 -waardentabel de cel die stroom levert onder de hoogste mogelijke spanning.

8. Kan NO_3^- gereduceerd worden door Au ?

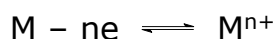
9. Zal de reactie $2 \text{Br}^- + \text{S} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{S}$ spontaan doorgaan?

10. Wat gebeurt er als we NO_3^- en Mn^{2+} samenvoegen ?

11. Kan Mn^{2+} geoxideerd/gereduceerd worden door H_2O_2 ?

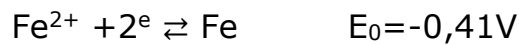
5.3. Corrosie van metalen

Corrosie (Lat. corrodere: opvreten) is een ongewilde aantasting van metalen te wijten aan allerhande reacties. Meestal betreft het metalen die geoxideerd worden tot metaalionen, die in oplossing gaan en weggespoeld worden:

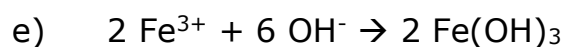
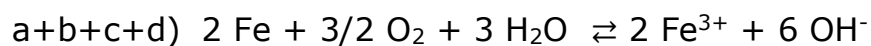
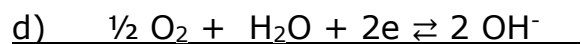
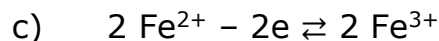
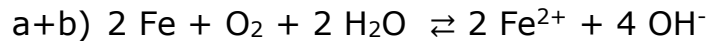
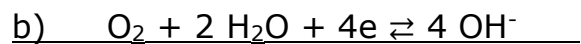
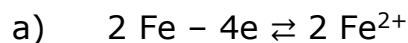


Het metaal fungeert als reductor, de elektronen gaan naar deeltjes met een sterker oxiderend vermogen.

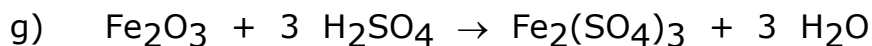
De meest gekende vorm van corrosie is het roesten van ijzer. Ruim twintig procent van het jaarlijks geproduceerde staal en ijzer dient ter vervanging van verroest ijzer en staal.



Een redox is spontaan en aflopend als $E_{0(\text{cel})} = E_{0(\text{oxidator})} - E_{0(\text{reductor})} > 0,2$. De meeste metalen hebben een standaardreductiepotentiaal dat negatief is. Zodra het metaal dus in contact komt met een oxidator waarvan de standaardreductiepotentiaal groter is dan ca. $-0,2\text{V}$, zal de oxidatie van ijzer spontaan verlopen. Ijzer, blootgesteld aan de lucht, komt in contact met water en zuurstofgas:

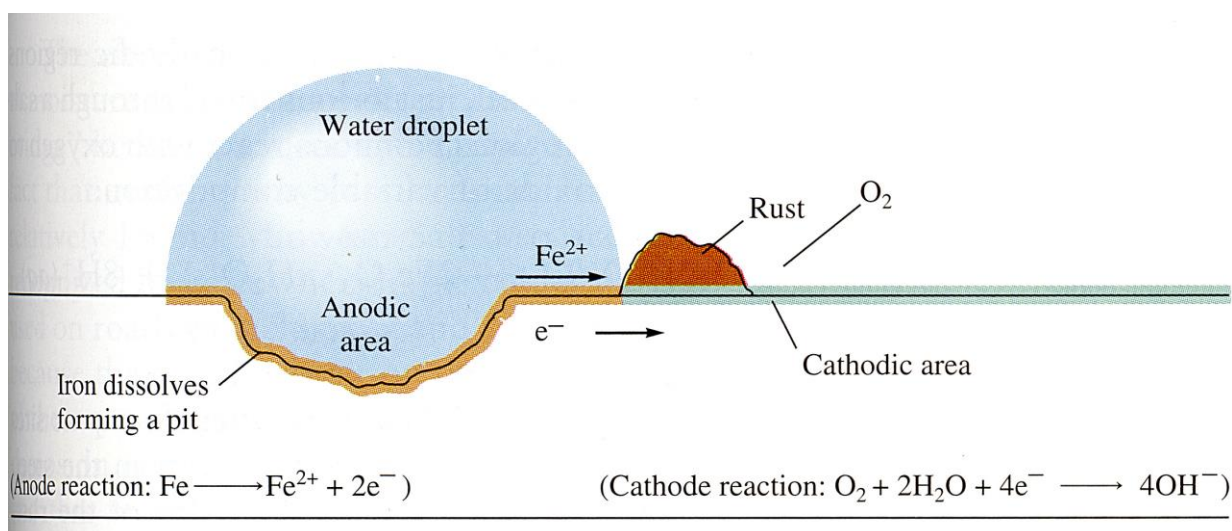


Ijzerhydroxide kan gedeeltelijk water verliezen. Het bekomen mengsel is ijzerroest. De aanwezigheid van zuren versnelt het oxidatieproces zodat ze de ligging van het evenwicht van reactie a+b en c+d naar rechts doen verschuiven. Bovendien reageren ze met het ijzeroxide tot een ijzerzout (ook hier wordt reactie naar rechts verschoven):



Zouten versnellen het oxidatieproces maken de oxidatielaag poreuzer zodat het ijzer sneller roest, en stabiliseren vrijgekomen ionen (Fe^{3+}), zodat meer metaalionen in oplossing kunnen gaan.

Zowel staal en ijzer hebben wegens hun heterogene samenstelling geen uniform oppervlak: er zijn regio's waar atomen makkelijker oxideren (anodische regio's) dan andere (waar de kathodische reductie zal plaatsgrijpen). Roest ontstaat vaak op plaatsen ver van waar Fe-atomen in oplossing gaan en putten vormt, want metalen zijn goede geleiders en kunnen de elektronen makkelijk transporteren naar een oxidator die verder gelegen is.

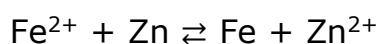


Naast de hoger beschreven reactie met het redoxkoppel water/zuurstofgas, kan er ook reactie optreden met het redoxkoppel $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$. Het zure milieu is afkomstig van reactie van NO_2 , CO_2 , SO_2 en SO_3 met water.

Ijzer is niet het enige metaal dat corrodeert. Wanneer de tabel met standaardreductiepotentialen bekeken wordt, zien we dat heel wat metalen een standaardreductiepotentiaal hebben die negatiever is dan ijzer, wat betekent dat ze sneller oxideren. Aluminium heeft een dermate negatieve E_0 , dat het dermate snel corrodeert dat een vliegtuig in een regenbui van 10 minuten volledig weggecorrodeerd zou zijn ... ware het niet dat de structuur van de corrosielaag zeer belangrijk is. De corrosielaag van Al_2O_3 en ZnO (en het basische zinkcarbonaat $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3$) vormt een dichte, afschermende laag die geen zuurstofgas en water doorlaat, zodat verdere corrosie veel moeilijker verloopt. De corrosielaag van Fe heeft een schilferige structuur, deze schilfers vallen af waardoor het onderliggende ijzermetaal verder kan worden aangetast. Hoewel metalen als Mg, Al en Zn sneller oxideren, vormen de oxidatieproducten een beschermende laag tegen verdere oxidatie.

Er bestaan verschillende methoden om corrosie en roest (=corrosie van ijzer) tegen te gaan.

Bij **galvaniseren** wordt het ijzer bedekt met zink. Vermist de standaardreductiepotentiaal van Zn meer negatief is, zal eerst de zinklaag worden aangetast. Indien ijzerionen ontstaan, reageren deze onmiddellijk met het zink tot zinkionen en metallisch ijzer. Het zink belet dus de vorming van ijzerionen. Zelfs indien de zink lokaal verdwenen is, gaat het ijzer niet roesten. Wanneer zinkionen in oplossing gaan, wordt het ijzer negatief geladen (achterlaten van elektronen), wat de vorming van ijzerionen belet.



$$E_0 = -0,41 - (-0,76) = +0,35$$

Het metaal in kwestie kan men ook afdekken van lucht en water door middel van **roestwerende verf** (die o.a. Zn bevat).

Ijzer wordt vaak tegen roest beschermd door het te vertinnen (Sn). Tin ($E_0 = -0,14$) wordt minder snel geoxideerd dan Fe. Zodra de tinlaag echter beschadigd wordt, en het Fe in contact komt met zuurstofgas en water (en kan oxideren), beschermt het Fe de corrosie van Sn.



$$E_{0\text{cel}} = -0,14 - (-0,41) = 0,27 > 0,2$$

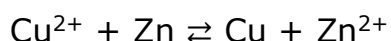
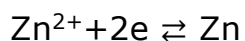
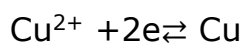
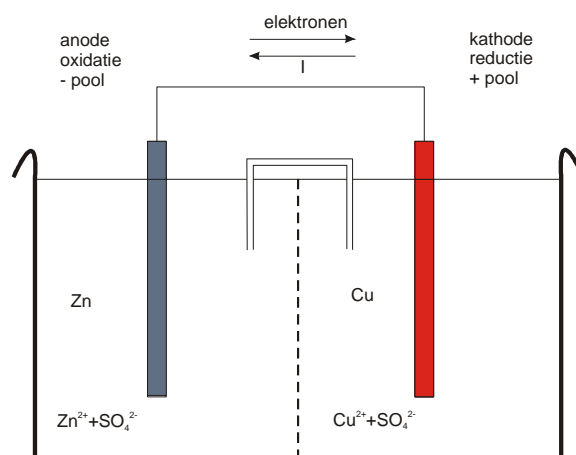
*dus Sn fungeert als oxidator en wordt gereduceerd,
ijzer als reductor en wordt geoxideerd.*

Bij kathodische bescherming worden blokken Zn, Mg of Al aangebracht aan waardevolle stalen constructies (ondergrondse pijpleidingen, scheepsrompen, boortorens, opslagtanks olie). De bescherming is gelijkaardig als galvaniseren: de aangebrachte blokken zijn sterkere reductoren dan het ijzer. Vorming van ijzerionen (met aantasting van het metaal tot gevolg) wordt verhinderd door de reductoren die elektronen ter beschikking stellen.



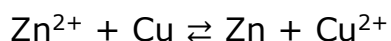
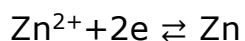
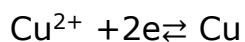
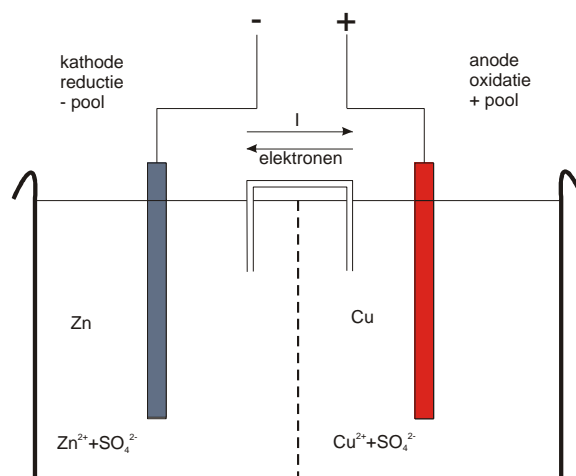
5.4. Elektrolyse

Een elektrolyse is het teweegbrengen van een chemische verandering waarvan de celpotentiaal negatief is door elektrische stroom doorheen een oplossing of smelt te sturen. Wanneer we onderstaande halfcellen met elkaar verbinden, dan ontstaat een galvanisch element dat een spanning van 1,1V oplevert.



$$E_{0\text{cel}} = 0,34\text{V} - (-0,76\text{V}) = 1,1\text{V}$$

Wilt men de reactie in omgekeerde zin doen verlopen, dan dient men stroom toe te voegen. De kathode (negatieve) pool levert elektronen en is verbonden met de negatieve pool van de stroombron, en hier gebeurt een (kathodische) reductie. De anode is verbonden met de positieve pool en onttrekt elektronen aan de elektrode, waar de anodische oxidatie optreedt⁶.



$$E_{0\text{cel}} = -0,76\text{V} - (+0,34\text{V}) = -1,1\text{V}$$

⁶ Merk op dat oxidaties, zowel in een galvanisch element als in een elektrolyse, aan de anode gebeuren. Reducties grijpen plaats aan de kathode. De kathode is negatief bij een elektrolyse, maar positief bij een galvanisch element.

Zodra er een spanning wordt aangelegd zullen aan de anode koperionen ontstaan en slaat zink neer op de kathode. Er bouwt zich nu een galvanisch element op ($\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$) dat een tegenelektromotorische spanning oplevert. Deze gaat geleidelijk toenemen tot de maximumwaarde van het galvanisch element (hier 1,1V). Het moet duidelijk zijn dat om een verdere afscheiding van elektrolyseproducten, de aangelegde spanning groter moet zijn dan de tegenelektromotorische spanning geleverd door het galvanische element.

$$E_{\text{aangelegd}} > E_{0(\text{cel})}$$

In de praktijk moeten hogere spanningen worden aangelegd dan de theoretische spanning. Het verschil tussen de noodzakelijke en theoretische spanning, wordt overspanning genoemd. De oorzaken van deze overspanning zijn vrij complex⁷. Het geheel van deze oorzaken wordt polarisatie genoemd.

5.4.1. Elektrolyse in een waterige oplossing met niet-aantastbare elektroden

Proef: elektrolyse van NaCl

Hypothese:

Waarneming:

Voert men een elektrolyse uit van NaCl opgelost in water, dan kan niet enkel een oxidatie/reductie optreden van de natrium- en chloorionen, maar ook water kan in de elektrolyse betrokken zijn.

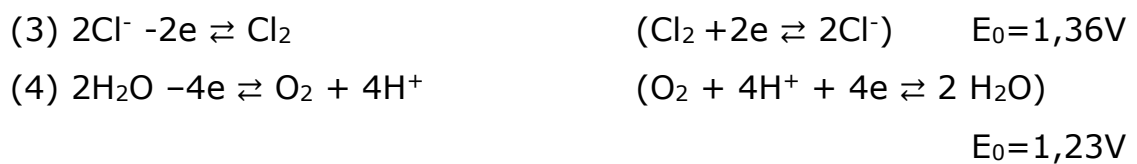
⁷ Het heeft onder andere te maken met de moeilijkheden om elektronen over te brengen van de ionen in oplossing naar de elektrodes. Ook het feit dat ionen wegdiffrunderen van de elektroden speelt een rol.

Aan de negatieve pool (kathode) treedt reductie op:



De sterkste oxidator (meest positieve E_0) wordt gereduceerd. Aan de negatieve pool ontstaat bijgevolg H_2 . De oplossing aan deze pool wordt bovendien basisch door de achterblijvende hydroxide-ionen.

Aan de positieve pool (anode) grijpt de oxidatie plaats:



Hoe positiever de E_0 , hoe moeilijker de omgekeerde reactie (de oxidatie) verloopt. We verwachten dus op basis van de E_0 waarden dat aan de positieve pool zuurstofgas zou ontstaan. Dit gebeurt echter niet, wegens de grote overspanning van zuurstofgas.

We kunnen ook op een andere manier berekenen welke oxidaties/reducties zullen optreden. We berekenen alle galvanische cellen die een tegenelektromotorische spanning kunnen leveren.

$$E_{0\text{cel}} = E_{0\text{oxidator}} - E_{0\text{reductor}}$$

(1) en (3) : natrium oxideert en fungeert als reductor, chloorgas reduceert en fungeert als oxidator

$$E_{0\text{cel}} = 1,36\text{V} - (-2,71\text{V}) = 4,07\text{V}$$

(1) en (4): natrium oxideert en fungeert als reductor, zuurstofgas reduceert en fungeert als oxidator

$$E_{0\text{cel}} = 1,23\text{V} - (-2,71\text{V}) = 3,94\text{V}$$

(2) en (3) : waterstofgas oxideert en fungeert als reductor, chloorgas reduceert en fungeert als oxidator

$$E_{0\text{cel}} = 1,36\text{V} - (-0,83\text{V}) = 2,19\text{V}$$

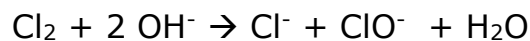
(2) en (4): waterstofgas oxideert en fungeert als reductor, zuurstofgas reduceert en fungeert als oxidator

$$E_{0\text{cel}} = 1,23\text{V} - (-0,83) = 2,06\text{V}$$

De laagste spanning zal bij opvoeren van de (elektrolyse)spanning eerst overschreden worden. Door de overspanning van zuurstofgas is de werkelijke vereiste spanning veel hoger. Bijgevolg zal aan de kathode waterstofgas en aan de anode chloorgas ontstaan.

De E_0 waarden laten niet altijd toe te voorspellen in welke volgorde de deeltjes geoxideerd/gereduceerd zullen worden bij een elektrolyse.

De Cl_2 -moleculen kunnen inwerken op de OH^- ionen waarbij volgende reacties plaatsgrijpen:



Het mengsel van Cl^- en ClO^- bevat wegens deze hypochlorietionen oxiderende werking en kan kleurstoffen oxideren (bleekwater).

Oefening:

Welke stoffen ontstaan bij elektrolyse van een NaOH-oplossing?

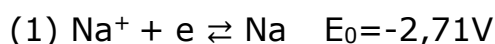
Welke stoffen ontstaan bij elektrolyse van een zoutzuur-oplossing ?

5.4.2. Elektrolyse met aantastbare elektroden

Bij een elektrolyse met aantastbare elektroden kunnen ook betrokken raken in de redoxreactie.

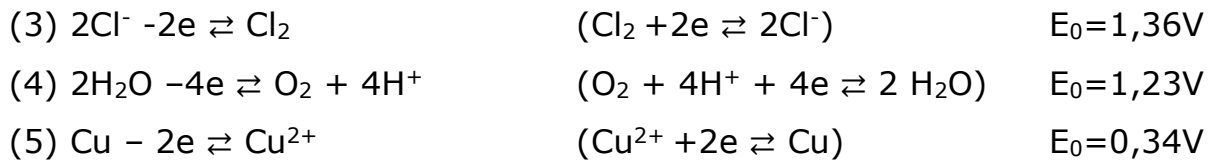
Bv. elektrolyse van natriumbromide met Cu-elektroden.

Aan de negatieve pool (kathode) treedt reductie op:



Aan de negatieve pool zal de sterkste oxidator een reductie ondergaan, i.e. de oxidator met meest positieve E_0 waarde. Aan de kathode ontstaat bijgevolg knalgas (waterstofgas).

Aan de positieve pool (anode) grijpt de oxidatie plaats:



Aan de positieve pool zal de sterkste reductor oxideren, i.e. de reductor met minst positieve E_0 waarde. Aan de positieve pool ontstaan bijgevolg Cu^{2+} -ionen (oplossing kleurt blauw).

Oefening: welke stoffen ontstaan bij elektrolyse met zilverelektroden van nikkelsulfaat?

6. Batterijen

Een batterij is opgebouwd uit een of meerdere galvanische elementen die in serie zijn geschakeld. De geleverde spanning van de batterij, is de som van de spanningen van elke cel (serieschakeling!).

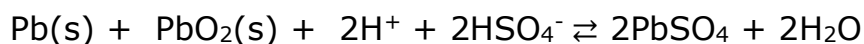
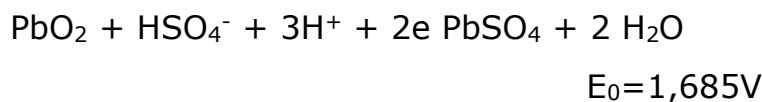
Een van de meest gekende batterijen is de loodbatterij, die in auto's wordt gebruikt sinds 1915 (en nauwelijks enige verbeteringen heeft ondergaan). Deze loodbatterij functioneert in extreme temperaturen en weerstaat barre omstandigheden (wegen).

De anode bestaat uit een loden plaat, de kathode bestaat uit lood dat gecoat is met loodoxide. Beide elektroden bevinden zich in een geconcentreerde zwavelzuuroplossing.

Anode:



Kathode:



$$E_{0\text{cel}} = 1,685\text{V} - (-0,36\text{V}) = 2,01\text{V}$$

Een autobatterij (12V) bestaat uit 6 dergelijke cellen die in serie worden geschakeld.

Wanneer de batterij ontlad, daalt de concentratie (en de dichtheid) van zwavelzuur in de batterij. De 'conditie' van een batterij kan dus gemeten worden door de dichtheid van het zuur na te gaan. Het gevormde loodsulfaat hecht zich vast op de elektroden. De batterij wordt terug opgeladen door een stroom in de tegenovergestelde richting te sturen (elektrolyse). Autobatterijen worden voortdurend opgeladen door de alternator, die aangedreven wordt door de motor. Door de elektrolyse (opladen) verdwijnt een deel van het water uit de oplossing (onder vorm van waterstof- en zuurstofgas), daarom moet de batterij soms worden bijgevuld. Onderhoudsvrije batterijen bevatten elektroden die bestaan uit een legering van calcium en lood, wat elektrolyse van water verhindert bij het opladen.

Door de schokken tijdens het rijden, loopt de batterij fysieke schade op (loodsulfaat komt bijvoorbeeld los van de elektroden, zodat het opladen van de batterij niet meer volledig gebeurt).

Een auto met een platte (kapotte) batterij kan men laten starten door de batterij met startkabels te verbinden met de batterij van een wagen met draaiende motor. Door de elektrolyse van het aanwezige water ontstaat waterstofgas en zuurstofgas. Wanneer de startkabels losgekoppeld worden, kunnen vonken ontstaan die de gassen (en de batterij) laten exploderen. Dit kan vermeden worden door de aardingskabel (zwart) te

verbinden met een deel van de motor (veraf gelegen van de batterij). Een vonk die ontstaat bij het loskoppelen, levert zo geen gevaar op.

Andere veel gebruikte batterijen zijn de nikkel-cadmium batterij (NiCd), de litium-ion batterij (Li-ion) en de nikkel-metaalhydride batterij (NiMH).

NiCd-batterijen zijn milieubelastend omwille van het aanwezige cadmium. Verder hebben ze vrij veel last van het geheugeneffect: wanneer de batterij opgeladen wordt wanneer ze niet volledig was ontladen, neem de capaciteit af. Ze zijn echter goedkoop en geven het meeste stroom af. Omwille van dit laatste worden ze veel gebruikt in toestellen met een zwaar belastende elektromotor (boormachines, etc...). NiCd-batterijen ontladen ongeveer 10% per maand bij niet gebruik.

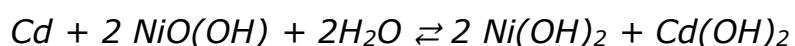
NiCd bestaan al sinds 1916, maar het is pas sinds de jaren 1960 dat de chemische reacties van deze batterij werden ontrafeld (dankzij de ontwikkeling van de spectrometrie).

NiCd-batterijen bevatten een positieve kathode bestaande uit nikkelhydroxide en een negatieve anode bestaande uit Cd.

$Cd + 2 OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 + 2e$ (oxidatie, gebeurt aan anode, negatieve pool)

$2 NiO(OH) + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons 2 Ni(OH)_2 + 2 OH^-$ (reductie, gebeurt aan kathode, positieve pool)

Netto reactie bij ontlading:



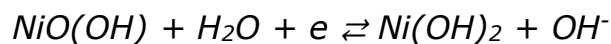
Als elektrolyt wordt meestal KOH gebruikt.

Als de batterijen volledig ontladen raken, kunnen ze ompolen, wat bepaalde gevaren oplevert. Wanneer NiCd batterijen lange tijd worden gestockeerd, moeten ze daarom minstens 40% worden opgeladen.

Meer over overladen, ompoling en het geheugeneffect van deze batterijen, zie <http://en.wikipedia.org/wiki/NiCd>

NiMH-batterijen hebben minder last van het geheugeneffect, maar de batterijen kunnen minder goed tegen lage en hoge temperaturen. Bij lage temperaturen verliest de batterij zijn lading en bij hoge temperatuur raakt ze beschadigd. Het is beter een NiMH niet volledig te ontladen (geen probleem bij apparaten met een elektromotor – die schakelt zichzelf uit – maar wel bij zaklampen waar de gloeilamp de batterij volledig kan ontladen). NiMH-batterijen hebben de neiging om te zelfontladen (30% per maand bij niet gebruik), maar recent heeft men op dit vlak duidelijke progressie geboekt.

De kathode (positieve elektrode) bestaat uit nikkeloxydehydroxide (NiOOH).



Bij opladen verloopt de reactie naar links, bij ontladen naar rechts.

De reactie aan de negatieve elektrode (anode) is



Het metaal is meestal een intermetallisch bestanddeel. Meestal is de component van het type AB_5 waarbij A een mengsel is van lanthanum, cerium, neodymium en praseodymium en waarbij B nikkel, cobalt, mangaan en/of aluminium is. Een aantal batterijsoorten met hogere capaciteit hebben als M AB_2 waarbij A bestaat uit titanium en/of vanadium en B bestaat uit zirkonium of nikkel met sporen chroom, cobalt, ijzer en/of mangaan.

Lees meer op

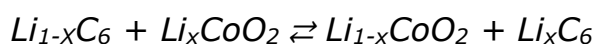
http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel_metal_hydride_battery.

De aanwezige elektrolyt is meestal KH.

Li-ion batterijen kunnen meer lading bevatten dan NiCd en NiMH-batterijen, en kunnen het hoogste aantal keren worden opgeladen, ze hebben ook geen last van het geheugeneffect. Vanwege de chemische samenstelling is het mogelijk dat een Li-ion-batterij bij een defect tot zelfontbranding komt. Daarbij komt zuurstofgas vrij en ontstaan

steekvlammen. Een ander nadeel is dat de batterijen hun capaciteit verliezen onmiddellijk na productie. Dit bedraagt ca. 25% per jaar bij 25°C. Door dit verval gaan laptopaccu's typisch maar drie tot vijf jaar mee. In tegenstelling tot NiMH en NiCd zelfontladen ze veel minder (5% per maand)

Een lithium-ion batterij is een oplaadbare batterij waar een lithiumion zich verplaatst tussen de anode en de kathode. De anode en kathode bestaan uit materialen waarin lithium zich kan vestigen of waaruit lithium kan vertrekken. Als de batterij ontlad, verlaat het lithium de anode en voegt zich in de kathode. Bij het opladen van de batterij verlaten lithiumionen de kathode en plaatsen zich in de anode. De anode is meestal opgemaakt uit koolstof, de kathode uit een metaaloxide. De elektrolyt is een lithiumzout in een organisch oplosmiddel.



Bij het ontladen van een batterij verloopt de reactie naar rechts, bij het opladen naar links.

Het is belangrijk dat de lithium-ionen zelf niet worden geoxideerd/gereduceerd. De lithiumionen worden getransporteerd naar en van de kathode en anode, waarbij het overgangselement Co wordt geoxideerd van Co^{3+} naar Co^{4+} gedurende het laden, en van Co^{4+} naar Co^{3+} tijdens het ontladen.

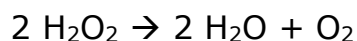
Meer over voordelen en nadelen van Li-ion batterijen, zie: <http://en.wikipedia.org/wiki/Li-ion>.

7. Practicum: Jodometrie

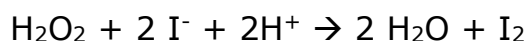
Waterstofperoxide is een instabiele, kleurloze vloeistof die in geconcentreerde vorm erge brandwonden veroorzaakt. Een verdunde oplossing (1-3%) wordt gebruikt als ontsmettingsmiddel (zuurstofwater) en bleekmiddel (haar en tanden), omdat het gemakkelijk ontleedt in water en zuurstofgas. Tijdens deze reactie komen zuurstofradicalen vrij (die reageren tot zuurstofgas). Bacteriën bezitten geen enzymen om de vrije radicalen te neutraliseren, waardoor deze radicalen hen schade berokkenen (en doden). Waterstofperoxide ondergaat auto-oxidatie: een deel van de zuurstofatomen zorgt voor de reductie van een ander deel. Door de spontane auto-oxidatie kan waterstofperoxide moeilijk bewaard worden, en daalt de concentratie steeds (de ontleding kan vertraagd worden door ze koel te bewaren in een donkere fles).

Jodometrie – titratie van waterstofperoxide met natriumthiosulfaat

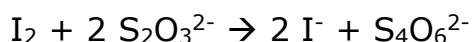
Waterstofperoxide ontleedt spontaan door auto-oxidatie. Daardoor neemt de concentratie van de oplossing langzaam af, zodat de juiste concentratie door titratie bepaald moet worden.



Waterstofperoxide wordt gebruikt als oxidator voor jodide ionen:



De hoeveelheid dijood wordt bepaald door titratie met een oplossing van $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ waarvan de concentratie is gekend.



Als indicator gebruiken we zetmeel, bij het bereiken van het equivalentiepunt verdwijnt de blauwe kleur. Uit het volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nodig om het EP te bereiken, kunnen we de concentratie berekenen.

Spoel het glaswerk grondig met leidingwater (3x) en kijk of de buret lekt. Spoel daarna met gedemineraliseerd water (1x).

Bereid een $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oplossing. Weeg ongeveer 2.48g af en lees nauwkeurig af (bepaal op basis hiervan de concentratie). Voeg 75ml water toe en leng daarna aan tot 100mL.

Bereid een 0.3 massa% H_2O_2 oplossing (perhydrol = 30%, 100 volume-oplossing=15%), door 1 (of 2) mL aan te lengen tot 100mL.

Titratie

- Vul de buret met $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossing.
- Doe 10mL H_2O_2 -oplossing in een erlenmeyer.
- Voeg 10mL KI (10massa%) oplossing en 10mL H_2SO_4 (3M) toe.
- Voer een titratie uit tot het dijood dermate verdund is dat de oplossing geel wordt.
- Voeg 2 ml zetmeeloplossing toe (1 massa-%).
- Titreer tot ontkleuring.

Taak:

- stel een verslag op (met alles erop en eraan).
- duid de oxidatietrappen van elk element, de oxidatie, de reductie, de oxidator en reductor

- in het verslag moeten de berekeningen voor de stofhoeveelheid jood en H_2O_2 d.m.v. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ terug te vinden zijn. Bepaal de procentuele fout door aflezing op de buret.
- bereken de massaconcentratie van H_2O_2 (zelfde procentuele fout als de titratie + 1 % op de pipet).
- lees dichtheid van de oplossing af op voorraadfles (als het erop staat of de leraar geeft het) en bereken concentratie in massa-%.

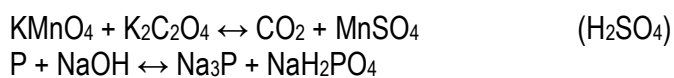
(naar Chemie-Go 6,p .54)

$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow 2\text{F}^{-1}(\text{aq})$	+2.87
$\text{O}_{3(\text{g})} + 2\text{H}^{+1}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2.08
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.05
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.82
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^{+1}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.77
$\text{MnO}_4^{-1}(\text{aq}) + 4 \text{H}^{+1}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.695
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^{+1}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.69
$2 \text{HOCl}(\text{aq}) + 2 \text{H}^{+1}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.63
$\text{Mn}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	+1.51
$\text{MnO}_4^{-1}(\text{aq}) + 8 \text{H}^{+1}(\text{aq}) + 5\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.49
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^{+1}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.46
$\text{BrO}_3^{-1}(\text{aq}) + 6 \text{H}^{+1}(\text{aq}) + 6\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Br}^{-1}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.44
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.42
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow 2 \text{Cl}^{-1}(\text{aq})$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^{+1}(\text{aq}) + 6\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33
$\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^{-1}(\text{aq})$	+1.24
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^{+1}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^{+1}(\text{aq}) + 4\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Pt}(\text{s})$	+1.20
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow 2 \text{Br}^{-1}(\text{aq})$	+1.07
$\text{NO}_3^{-1}(\text{aq}) + 4 \text{H}^{+1}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.96
$\text{NO}_3^{-1}(\text{aq}) + 3 \text{H}^{+1}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{HNO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.94
$2 \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.91
$\text{HO}_2^{-1}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow 3 \text{OH}^{-1}(\text{aq})$	+0.87
$2 \text{NO}_3^{-1}(\text{aq}) + 4 \text{H}^{+1}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.80
$\text{Ag}^{+1}(\text{aq}) + \text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^{+1}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.69
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow 2 \text{I}^{-1}(\text{aq})$	+0.54
$\text{NiO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2 \text{OH}^{-1}(\text{aq})$	+0.49
$\text{SO}_2(\text{aq}) + 4 \text{H}^{+1}(\text{aq}) + 4\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.45
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow 4 \text{OH}^{-1}(\text{aq})$	+0.401
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^{-1}(\text{aq})$	+0.27
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{PbO}(\text{s}) + 2 \text{OH}^{-1}(\text{aq})$	+0.25
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^{-1}(\text{aq})$	+0.2223
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+1}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.172
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	+0.169
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Cu}^{+1}(\text{aq})$	+0.16
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.15
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^{+1}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0.14

$\text{AgBr}_{(s)} + e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Ag}_{(s)} + \text{Br}^{-1}_{(aq)}$	+0.07
$2 \text{H}^{+1}_{(aq)} + 2e^{-} \text{-----} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Pb}_{(s)}$	-0.13
$\text{Sn}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Sn}_{(s)}$	-0.14
$\text{AgI}_{(s)} + e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Ag}_{(s)} + \text{I}^{-1}_{(aq)}$	-0.15
$\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Ni}_{(s)}$	-0.25
$\text{Co}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Co}_{(s)}$	-0.28
$\text{In}^{3+}_{(aq)} + 3e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{In}_{(s)}$	-0.34
$\text{Tl}^{+1}_{(aq)} + e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Tl}_{(s)}$	-0.34
$\text{PbSO}_4_{(s)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Pb}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	-0.36
$\text{Cd}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Cd}_{(s)}$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$	-0.44
$\text{Ga}^{3+}_{(aq)} + 3e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Ga}_{(s)}$	-0.56
$\text{PbO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Pb}_{(s)} + 2 \text{OH}^{-1}_{(aq)}$	-0.58
$\text{Cr}^{3-}_{(aq)} + 3e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Cr}_{(s)}$	-0.74
$\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$	-0.76
$\text{Cd}(\text{OH})_2_{(s)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Cd}_{(s)} + 2 \text{OH}^{-1}_{(aq)}$	-0.81
$2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^{-1}_{(aq)}$	-0.83
$\text{Fe}(\text{OH})_2_{(s)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Fe}_{(s)} + 2 \text{OH}^{-1}_{(aq)}$	-0.88
$\text{Cr}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Cr}_{(s)}$	-0.91
$\text{N}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4_{(aq)} + 4 \text{OH}^{-1}_{(aq)}$	-1.16
$\text{V}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{V}_{(s)}$	-1.18
$\text{ZnO}_2^{-1}_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Zn}_{(s)} + 4\text{OH}^{-1}_{(aq)}$	-1.216
$\text{Ti}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Ti}_{(s)}$	-1.63
$\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Al}_{(s)}$	-1.66
$\text{U}^{3+}_{(aq)} + 3e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{U}_{(s)}$	-1.79
$\text{Sc}^{3+}_{(aq)} + 3e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Sc}_{(s)}$	-2.02
$\text{La}^{3+}_{(aq)} + 3e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{La}_{(s)}$	-2.36
$\text{Y}^{3+}_{(aq)} + 3e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Y}_{(s)}$	-2.37
$\text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Mg}_{(s)}$	-2.37
$\text{Na}^{+1}_{(aq)} + e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Na}_{(s)}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Ca}_{(s)}$	-2.76
$\text{Sr}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Sr}_{(s)}$	-2.89
$\text{Ba}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Ba}_{(s)}$	-2.90
$\text{Cs}^{+1}_{(aq)} + e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Cs}_{(s)}$	-2.92
$\text{K}^{+1}_{(aq)} + e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{K}_{(s)}$	-2.92
$\text{Rb}^{+1}_{(aq)} + e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Rb}_{(s)}$	-2.93
$\text{Li}^{+1}_{(aq)} + e^{-1} \text{-----} \rightarrow \text{Li}_{(s)}$	-3.05

Los onderstaande oefeningen op

(6lawi-lawe-mtwe-wewi)

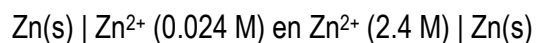


(6lawe-mtwe-wewi)

Kan NO_3^- gereduceerd worden door Au ?

We construeren een galvanisch element met een zinken staaf in een Zn^{2+} -oplossing met concentratie 0,1M en een koperen staaf in een Cu^{2+} -oplossing met concentratie 0,1M. Wat is de EMF of celspanning van dit galvanisch element ?

We maken een galvanisch element bestaande uit volgende halfcellen (dit is een concentratiecel).



Tip: de twee laatste oefeningen zijn toepassingen op de wet van Nernst (bereken met wet van Nernst de reductiepotentiaal van elke halfcel).