

## SAMENVATTING CHEMIE II

### 1. HOODSTUK 1: KINETIEK

#### 1.1. Inleiding: Empirische gegevens

##### 1.1.1. Snelle en trage reacties: $aA + bB + cC + \dots \rightleftharpoons fF + gG + \dots$ (a, b, c,... =stoichiometrische voorgetallen)

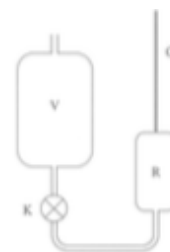
- De snelheid van een reactie is de mate waarmee de concentraties van reagentia en reactieproducten veranderen.
- Snelle, explosieve reactie:  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$  (knaalgasreactie)
- Trage reactie:  $4Fe(s) + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$  (roesten ijzer)
- Snelheid beïnvloeden adhv druk, temperatuur, concentratie, oppervlakte, katalysator afhankelijk van de reagentia die er zijn (aanpassen van #botsingen)

##### 1.1.2. Reacties in gasfase

- Meten van concentratieveranderingen adhv drukveranderingen (één of meer van de componenten van het reactiemengsel is een gas).
- $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ : druktoename

##### 1.1.3. Reacties in vloeistoffase

- Meten van concentratieveranderingen adhv volumeveranderingen.
- Dilatometer (in V reagentia mengsel, via kraan K het mengsel in de reactorkamer R tot de vloeistof een bepaald niveau in de gegradueerde capillair C bereikt): meten van kleine  $\Delta V$ 's (capillair)



##### 1.1.4. Kleurveranderingen

- Concentratieverhoudingen bepalen via de intensiteit van de kleuring
- $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$ : naarmate vordering reactie neemt de intensiteit af diep rood
- $HCOOH(aq) + Br_2(aq) + 2H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2Br^- + CO_3^{2-}$   
diep rood -----> kleurloos

##### 1.1.5. Elektrochemische metingen

- Concentratieverhoudingen bepalen via geleidbaarheidsmetingen
  - Verandering van aantal aanwezige ionen in water
  - Verandering van pH (bij reacties waarin hydronium-ionen worden vrijgesteld)

##### 1.1.6. Zeer snelle reacties

- Meer gesofistikeerde analysemethoden

#### 1.2. Reactiesnelheid

- Algemeen:  $aA + bB + cC + \dots \rightleftharpoons fF + gG + \dots$
- Reactiesnelheid: verandering per tijdseenheid van concentratie van een van de componenten van het reactiemengsel.
- Reactiesnelheid  $v_A$ :  $\hat{v}_A = -\frac{[A(t+\Delta t)] - [A(t)]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$   

$$v_A = -\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{[A(t+\Delta t)] - [A(t)]}{\Delta t} = -\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{d[A]}{dt}$$

→ verklaring teken: A is uitgangsubstant → concentratie [A] daalt =>  $\frac{d[A]}{dt}$  negatief... Reactiesnelheid is een positieve grootte =>  $v_A = -\frac{d[A]}{dt}$

→ voor reactieproducten geldt:  $v_F = +\frac{d[F]}{dt}$

- Verband  $v_A, v_B, \dots$  en  $v_F, \dots$ : herschrijven:  $A + \frac{b}{a}B + \frac{c}{a}C + \dots \rightleftharpoons \frac{f}{a}F + \frac{g}{a}G + \dots$ 
  - $\Rightarrow$  1 mol A reageert per s met (b/a) mol B, etc.
  - $\Rightarrow$  Per mol A die weg reageert zal er ook b/a weg reageren, etc.
  - $\Rightarrow$  Daling [B] ( $-\Delta[B]$ ) zal dus b/a maal groter zijn dan daling [A] ( $-\Delta[A]$ ):
 
$$-\Delta[B] = -\frac{b}{a} \Delta[A] \quad \text{OF} \quad -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = -\frac{b}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$
  - $\Rightarrow$  Infinitesimaal kleine tijdsinterval dt:
 
$$-\frac{d[B]}{dt} = -\frac{b}{a} \frac{d[A]}{dt} \quad \text{OF} \quad v_B = \frac{b}{a} v_A \quad \text{OF} \quad \frac{1}{b} v_B = \frac{1}{a} v_A \text{ (analoog voor andere reagentia)}$$

$$+\frac{d[F]}{dt} = -\frac{f}{a} \frac{d[A]}{dt} \quad \text{OF} \quad v_F = \frac{f}{a} v_A \quad \text{OF} \quad \frac{1}{f} v_F = \frac{1}{a} v_A \text{ (analoog voor andere componenten)}$$
- De snelheid van de reactie als geheel:  $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = +\frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt}$ 

$$\text{OF} \quad v = \frac{1}{a} v_A = \frac{1}{b} v_B = \dots = \frac{1}{f} v_F = \dots$$

### 1.3. Snelheidswet en orde van een reactie

#### 1.3.1. Snelheidswet

- Bepaalde chemische reacties vinden sneller doorgang wanneer de concentratie aan beschikbare uitgangsubstanten groter is:
  - $\Rightarrow$  Verband reactiesnelheid v en concentratie uitgangsubstanten:
 
$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots \text{ EN OOK } v = k' [F]^\phi [G]^\chi \dots \text{ waarbij k een cte voorstelt}$$
 = snelheidswet van de reactie

#### 1.3.2. Reactieorde

- Reactieorde: de som R van alle machten ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) die voorkomen in de snelheidswet van een reactie noemen we de reactie-orde:  $R = \alpha + \beta + \gamma + \dots$  waarbij de individuele machten de partiële orden worden genoemd.
- Partiële orden = kinetische grootheden ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ )
  - Vaak gehele getallen
  - Soms verhoudingen van gehele getallen
  - Reactieorden niet noodzakelijk in verband met voorgetallen (stoichiometrische grootheden)

#### 1.3.3. Snelheidsconstante k

- De snelheidsconstante uit de snelheidswet is een maat voor de snelheid van de reactie:
  - Snelle reactie: grote k
  - Trage reactie: kleine k
- Eenheid waarin k wordt uitgedrukt is afhankelijk van de reactie-orde R:

$$[k] = \frac{1}{(\text{mol/L})^{R-1} \text{s}}$$

### 1.4. Integratie van de snelheidswet

- Snelheidswet = differentiaalvergelijking
 
$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots$$

$$\Leftrightarrow d[A] = -ak [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots dt$$

$$\Leftrightarrow [A] = -ak \int [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots dt + C$$
- Concentraties van de verschillende reagentia beïnvloeden elkaars tijdsverloop
  - $\Rightarrow$  Oplossen vergelijking niet altijd eenvoudig

### 1.4.1. Reactie van nulde orde: $R = 0$

- Reactiesnelheid hangt niet af van concentratie van uitgangsubstanten, deze is constant

- Katalytische ontbinding van  $N_2O$ :  $N_2O \rightarrow N_2 + \frac{1}{2}O_2$

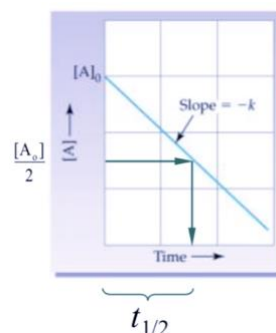
$$\Rightarrow \text{Snelheidswet: } -\frac{d[A]}{dt} = k$$

$$\Leftrightarrow d[A] = -k dt$$

$$\Leftrightarrow \int_{[A_0]}^{[A](t)} d[A] = -k \int_0^t dt$$

$$\Leftrightarrow [A](t) - [A_0] = -k(t-0)$$

$$\Leftrightarrow [A] = [A_0] - k \cdot t \quad \text{bij } t=0, [A] = [A_0]$$



$\Rightarrow$  De concentratie van A zal lineair dalen in functie van de tijd  $\rightarrow$  rechte met richtingscoëfficiënt  $-k$  (in  $[A](t)$  grafiek)

$\Rightarrow$  Halfwaardetijd  $t_{1/2}$ : de tijd die nodig is om de concentratie  $[A]$  op de helft van de oorspronkelijke waarde  $[A_0]$  te laten terugvallen.

$$\text{Bij } t = t_{1/2} \text{ geldt: } [A] = [A_0]/2 \Rightarrow \frac{[A]}{2} = [A_0] - k \cdot t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A_0]}{2k}$$

$\Rightarrow$  halfwaardetijd is *afhankelijk* van de beginconcentratie bij reacties van 0<sup>de</sup> orde en halfwaardetijd neemt af in functie van de tijd: *dalende*  $t_{1/2}$

### 1.4.2. Reactie van eerste orde: $R = 1$

- Algemeen:  $A \rightarrow$  reactieproducten

- $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$

$$\Rightarrow \text{Snelheidswet: } v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\Leftrightarrow \int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

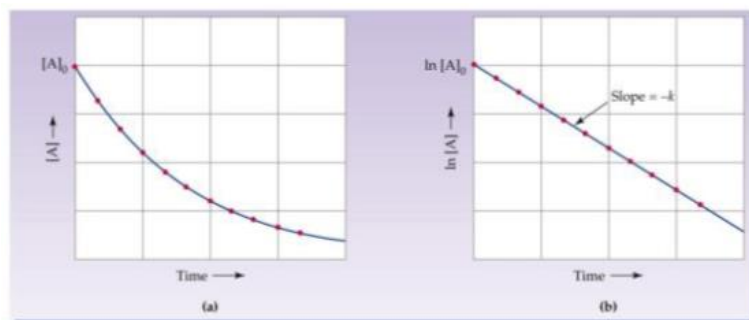
integratie van  $0 \rightarrow t$  waarbij  $[A_0] \rightarrow [A]$

$$\Leftrightarrow \ln \frac{[A]}{[A_0]} = -k(t-0)$$

$$\Leftrightarrow \frac{[A]}{[A_0]} = e^{-kt}$$

$$\Leftrightarrow \ln[A] = \ln[A_0] - kt$$

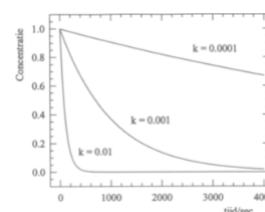
$\Rightarrow$  De verhouding  $[A]/[A_0]$  kent dus een exponentieel verval in functie van de tijd. Indien  $\ln([A]/[A_0])$  wordt uitgezet in functie van de tijd krijgen we een lineair verband.



$\Rightarrow$  Naarmate de reactieconstante kleine tot grote waarden aanneemt, kan men traag tot snel verval observeren.

$$\Rightarrow \text{Halfwaardetijd } t_{1/2}: \frac{[A_0]}{2} = [A_0]e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

$\Rightarrow$  halfwaardetijd is *onafhankelijk* van de beginconcentratie en bij reacties van 1<sup>ste</sup> orde blijft de halfwaardetijd constant: *constante*  $t_{1/2}$



### 1.4.3. Reactie van tweede orde: R = 2

- Twee soorten onderscheiden:
  - 1<sup>e</sup> soort:  $2A \rightarrow$  reactieproducten (reactiesnelheid is proportioneel met het kwadraat van de concentratie van één reagens)
  - 2<sup>e</sup> soort:  $aA + bB \rightarrow$  reactieproducten (reactiesnelheid evenredig met de concentratie van twee van den reactiepartners)
- Reacties van tweede orde, 1<sup>e</sup> soort:  $2NO_2(g) \rightarrow 2NO(g) + O_2(g)$

⇒ Snelheidswet:  $v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k'[A]^2$

⇒  $\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k' \int_0^t dt$

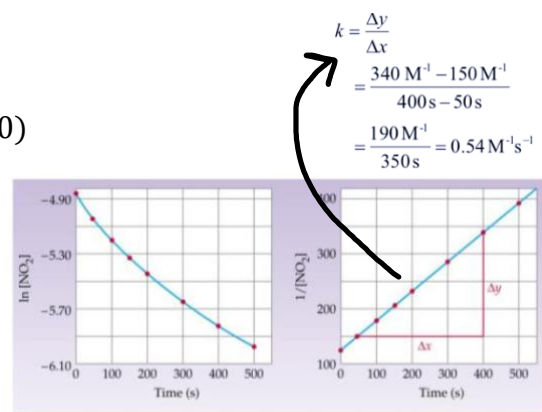
⇒  $-\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]}\right) = -k'(t - 0)$

⇒  $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A_0]}$

⇒ Bij het uitzetten van  $\ln[NO_2]$  vs.  $t$  wordt geen lineair verband gevonden. Een lineair verband wordt echter wel waargenomen wanneer  $[NO_2]^{-1}$  t.o.v. de tijd wordt uitgezet.

⇒ Halfwaardetijd  $t_{1/2}$ :  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A_0]}$

⇒ Halfwaardetijd is *afhankelijk* van de beginconcentratie en bij reacties van 2<sup>de</sup> orde neemt de halfwaardetijd toe: *stijgende*  $t_{1/2}$



### 1.4.4. Reacties van pseudo-eerste orde

- Reacties van tweede orde, 2<sup>e</sup> soort ( $aA + bB \rightarrow$  reactieproducten) waarbij reagens B in overmaat is: de concentratie van B verandert nagenoeg niet in functie van de tijd ( $[B](t) \approx [B_0] \Rightarrow \frac{d[B]}{dt} \approx 0$ ).

⇒ Snelheidswet:  $v = k[A]^\alpha[B]_0^\beta = k'[A]^\alpha$   $k' = k[B]_0 =$  de effectieve snelheidscte

⇒  $\frac{[A]}{[A_0]} = e^{-k't}$

⇒ Halfwaardetijd:  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{0,693}{k[B]_0}$

### 1.4.5. Experimentele bepaling van de totale en partiële reactie-orden

- Het effect op de reactiesnelheid van het wijzigen van de concentratie van één of meerdere van de reagentia bekijken ⇒ reactieorde bepalen

## 1.5. Reactiemechanismen

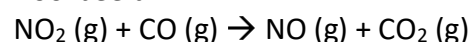
### 1.5.1. Elementaire reacties

- Geen verband tussen reactie-voorgetallen en partiële orden: vele reacties zijn opgebouwd uit een opeenvolging van eenvoudige gebeurtenissen

- Macroscopische reactie = complexe opeenvolging van eenvoudige gebeurtenissen

- Elke eenvoudige gebeurtenis = elementaire reactie

- Voorbeeld:

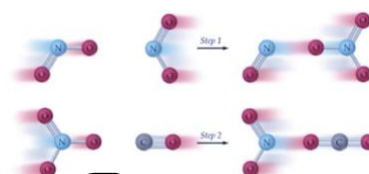


≠ botsing van  $NO_2$  molecule met  $CO$  molecule

= opeenvolging van 2 elementaire reacties

- Elementaire reactie 1:  $NO_2(g) + NO_2(g) \rightarrow NO(g) + NO_3(g)$

- Elementaire reactie 2:  $NO_3(g) + CO(g) \rightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$



### 1.5.2. De vorming van HCl

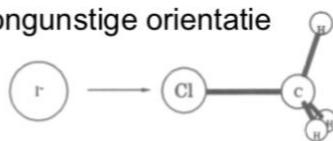
- Globale reactie:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$ 
  - Opgebouwd uit groot aantal elementaire reacties die de aanmaak en de reactie van radicalaire intermediären omvatten:  $\text{R}\cdot$  ( $\cdot$  staat voor het voorkomen van een ongepaard elektron in R)(radicalen= atomen/groepen met ongepaard elektron)
    1.  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$  initiatie-reactie
    2.  $\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\cdot$  propagatie-reactie 1
    3.  $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$  propagatie-reactie 2
    4.  $\text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{HCl}$  terminatie-reactie
    5.  $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$  terminatie-reactie
    6.  $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$  terminatie-reactie

### 1.5.3. Elementaire reacties en moleculariteit

- Moleculariteit = eigenschap van elementaire reacties
  - $\Rightarrow$  partiële orden = voorgetallen van reagentia
    - Unimoleculaire reacties:  $\text{A} \rightarrow \text{reactieproducten}$ :  $v = k[\text{A}]$
    - Bimoleculaire reacties:  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{reactieproducten}$ :  $v = k[\text{A}][\text{B}]$
    - Termoleculaire reacties:  $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{reactieproducten}$ :  $v = k[\text{A}][\text{B}][\text{C}]$

### 1.6. Het geactiveerd complex

- Elementaire reactie:  $\text{I}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Cl}^-$ 
  - Niet alle botsingen geven aanleiding tot reactie:
    - bvb. wegens ongunstige orientatie

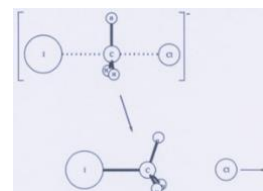
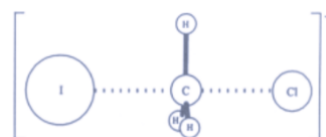


tetraëder

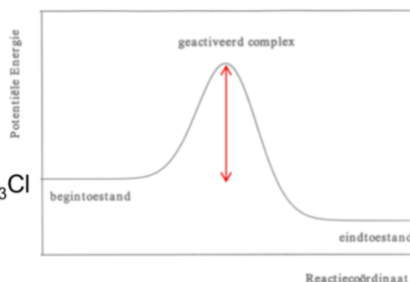
- bij nadering van  $\text{I}^-$  op andere kant van  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 
  - $\rightarrow$  grotere kans op reactie,
  - als  $\text{I}^-$  voldoende dicht tot  $\text{CH}_3\text{Cl}$  nadert

trigonale bipyramide

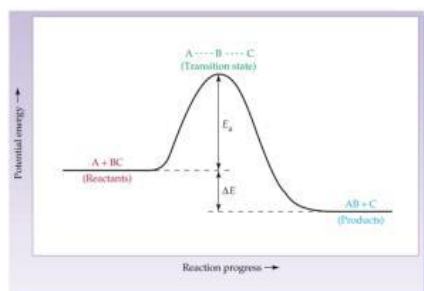
- Overgangstoestand bij voldoende energetisch
  - ♦ Zekere stabiliteit/levensduur
  - ♦ Tetraëder  $\rightarrow$  trigonale bipyramide
  - ♦ Hogere potentiële energie t.o.v. dan de toestand waarbij  $\text{CH}_3\text{Cl}$  en  $\text{I}^-$  ver van elkaar verwijderd zijn
- = geactiveerd complex
- Mogelijke verdere reactie van het geactiveerd complex
- Activeringsenergie  $E_a$   $\updownarrow$ 
  - = verschil in potentiële energie tussen geactiveerd complex en uitgangstoestand (=  $\text{CH}_3\text{Cl}$  en  $\text{I}^-$  ver verwijderd)



reactieproducten  
ver van elkaar  $\text{I}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$   
verwijderd



reagentia ver van  
elkaar verwijderd  
 $\text{CH}_3\text{I} + \text{Cl}^-$

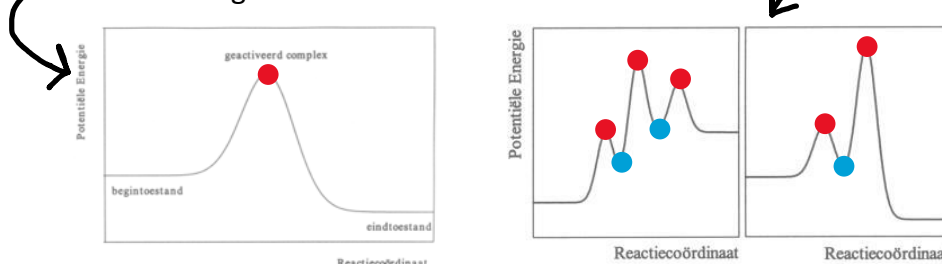


- Ontbinding van het geactiveerd complex
  - ♦ Twee mogelijkheden
    - i. g.c.  $\rightarrow$   $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{I}^-$  (er heeft geen reactie plaatsgevonden)
    - ii. g.c.  $\rightarrow$   $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^-$  ( $\text{CH}_3\text{I}$ -molecule ontstaat)
  - ♦ Potentiële energie wordt omgezet naar kinetische energie
  - ♦ Verlaging energie (na g.c., respectievelijk met mogelijkheden)
    - i. Naar oorspronkelijk niveau van reagentia
    - ii. Naar nieuw niveau, karakteristiek voor reactieproducten

▪ Energiediagramma

= verloop van potentiële energie t.o.v. reactiecoördinaat

- ♦ Reactiediagramma van elementaire reactie
- ♦ Reactiediagramma's van niet-elementaire reacties



- Geactiveerd complex dat hoort bij een elementaire reactie
- Vorming reactie-intermediair

### 1.7. Invloed van de temperatuur op de reactiesnelheid

- Zowat alle reacties verlopen sneller op hogere temperatuur
- Vuistregel: reactiesnelheid verdubbelt per  $10^\circ$

#### 1.7.1. Temperatuursafhankelijkheid van de snelheidsconstante

- Snelheidswet: snelheidsconstante neemt andere waarden aan:  $k = k(T)$   
 $\rightarrow$  verklaring: reactieproducten ontstaan uit ontbinding van geactiveerd complex waardoor  $v$  wordt bepaald door de vormingssnelheid van het geactiveerd complex. Bij een hogere  $T$  zullen er meer moleculen met genoeg kinetische energie zijn om het geactiveerd complex te vormen (wat resulteert in een lagere activeringsenergie). Er zullen meer moleculen per tijdseenheid deelnemen aan de reactie, met een stijging van de reactiesnelheid tot gevolg.

#### 1.7.2. De Maxwell snelheidsverdeling

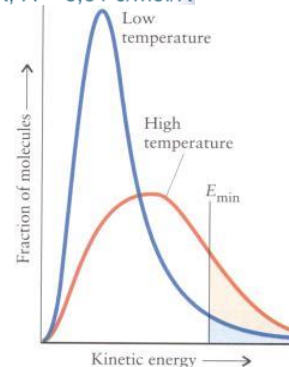
- Voor reacties in gasfase de temperatuursafhankelijkheid op meer kwantitatieve wijze
- Maxwell snelheidsverdeling bij een bepaalde  $T$ :

$$dn(v) = 4\pi n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\left(\frac{mv^2}{2kT}\right)} v^2 dv \quad (\kappa = \text{gasconstante})$$

$\Rightarrow$  Verband  $E_{\text{kin}}$  en  $v$ :  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} mv^2$  waarbij moleculen met  $E_{\text{kin},\text{min}} \geq \frac{1}{2} mv_{\text{min}}^2$  die kunnen reageren tot een geactiveerd complex  $\Rightarrow$  minimale snelheid die de

moleculen moeten hebben:  $v_{\text{min}} = \sqrt{\frac{2E_{\text{min}}}{m}}$

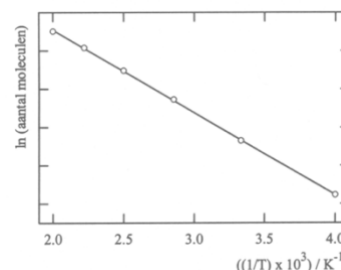
$$\kappa: 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}; R = 8,31 \text{ J/mol/K}$$



⇒ het totaal aantal moleculen  $n^*$  met  $v \geq v_{\min}$ :

$$n^* = \int_{v_{\min}}^{\infty} e^{-\left(\frac{mv^2}{2kT}\right)} v^2 dv \propto e^{-\left(\frac{mv_{\min}^2}{2kT}\right)}$$

⇒ lineair verband tussen  $\ln(n^*)$  en de inverse temperatuur  $1/T$  = Arrhenius-plot



### 1.7.3. De vergelijking van Arrhenius

- $n^*$  = aantal gasmoleculen met  $v \geq v_{\min}$

$$n^* \propto e^{-\left(\frac{mv_{\min}^2}{2kT}\right)} = e^{-\frac{e_a}{kT}}$$

met  $\frac{1}{2} mv_{\min}^2$ : de minimale waarde kinetische energie die beschikbaar moet zijn om de potentiële energie van het geactiveerde complex te leveren = activeringsenergie per molecule:  $e_a$

- Kinetische energie wordt gebruikt voor overwinning van  $e_a$ :

$$\Rightarrow k(T) \propto e^{-\frac{e_a}{kT}}$$

$$\Rightarrow k(T) = A e^{-\frac{e_a}{kT}} = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\frac{E_a}{RT} = \frac{e_a \times N_A}{kT \times N_A}$$

$A$  = sterische factor bij vorming g.c.  
= evenredigheidsfactor  
= pre-exponentiële factor  
= frequentiefactor  
 $E_a$  = activeringsenergie per mol

$$\sim \text{Arrhenius: } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

## 1.8. Katalyse

- Chemische reacties worden versneld of vertraagd door stoffen die niet voorkomen in de reactievergelijking en dus schijnbaar niet aan de reactie deelnemen → katalysatoren

### 1.8.1. Katalyse en het chemisch evenwicht

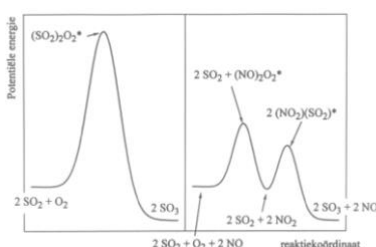
- Evenwicht:  $-RT \ln K = \Delta G^\circ$  met  $\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$   $\nu_i$ : voorgetallen  
 $\mu_i^\circ$ : chemische potentialen

→ katalysatoren hebben geen invloed op de ligging van het evenwicht, ze hebben wel invloed op de snelheid: verlagen van de activeringsenergie  $E_a$

→ met de verhouding van de  $k$ -waarden krijg je een exponentiële relatie tot het verschil

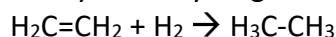
### 1.8.2. Homogene en heterogene katalyse

- Homogene katalyse
  - Katalysator in zelfde fase als reactie
  - Reactie meestal samengesteld uit verschillende stappen
    - ♦ Katalysator reageert met intermediaire verbinding
    - ♦ Daarna wordt katalysator opnieuw afgescheiden
  - $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ 
    - ⇒ zonder katalysator: reactie verloopt zeer traag (g.c. heeft grote  $E_a$ )
    - ⇒  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ : NO katalysator door vorming van intermediair
    - ⇒  $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{SO}_3$  (beide reacties veel lagere  $E_a$ )

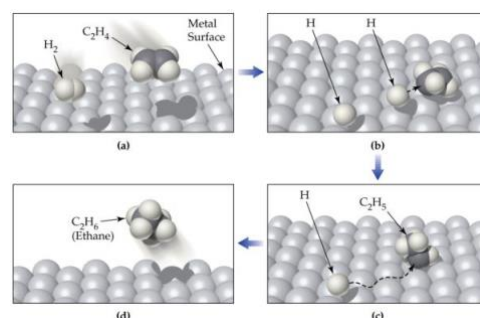




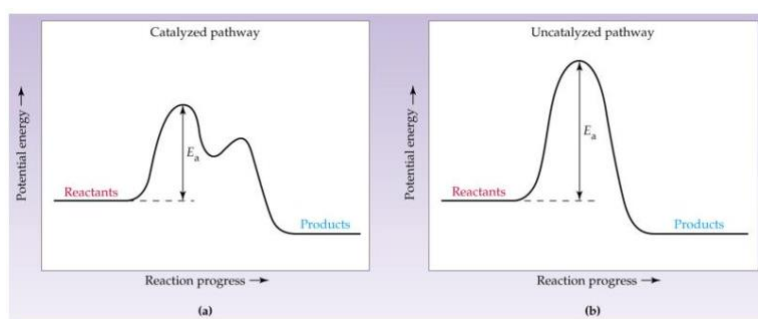
- Heterogene katalyse
  - Katalysator in andere fase
  - Katalytische hydrogenatie van etheen tot ethaan:



- Adsorptie van  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  aan oppervlak
- $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{ "H"}$ : activeringsenergie voor het verbreken van de H-H binding wordt verlaagd
- $\text{"C}_2\text{H}_4\text{"} + \text{"H"} \rightarrow \text{"C}_2\text{H}_5\text{"}$
- $\text{"C}_2\text{H}_5\text{"} + \text{"H"} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ : de gevormde ethaan-molecule desorbeert van het oppervlak



- Katalysator vormt intermediaire verbinding met uitgangproduct(en)



**TABLE 12.6** Some Heterogeneous Catalysts Used in Commercially Important Reactions

Reaction	Catalyst	Commercial Process	End Product: Commercial Uses
$2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{SO}_3$	Pt or $\text{V}_2\text{O}_5$	Intermediate step in the contact process for synthesis of sulfuric acid	$\text{H}_2\text{SO}_4$ : Manufacture of fertilizers, chemicals; oil refining
$4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$	Pt and Rh	First step in the Ostwald process for synthesis of nitric acid	$\text{HNO}_3$ : Manufacture of explosives, fertilizers, plastics, dyes, lacquers
$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$	Fe, $\text{K}_2\text{O}$ , and $\text{Al}_2\text{O}_3$	Haber process for synthesis of ammonia	$\text{NH}_3$ : Manufacture of fertilizers, nitric acid
$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	Ni	Steam-hydrocarbon re-forming process for synthesis of hydrogen	$\text{H}_2$ : Manufacture of ammonia, methanol
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	ZnO and CuO	Water-gas shift reaction to improve yield in the synthesis of $\text{H}_2$	$\text{H}_2$ : Manufacture of ammonia, methanol
$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	ZnO and $\text{Cr}_2\text{O}_3$	Industrial synthesis of methanol	$\text{CH}_3\text{OH}$ : Manufacture of plastics, adhesives, gasoline additives; industrial solvent
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + \text{H}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{C} \\   \quad   \end{array}$	Ni, Pd, or Pt	Catalytic hydrogenation of compounds with $\text{C}=\text{C}$ bonds, as in conversion of unsaturated vegetable oils to solid fats	Food products: margarine, shortening



## 2. HOOFDSTUK 2: ZUREN EN BASEN

### 2.1. Inleiding

- Zuren
  - Plantaardige indicator-kleurstof: lakmoes → van **blauw** naar **rood**
  - $\text{pH} < 7$
- Basen:
  - Lakmoes → van **rood** naar **blauw**
  - $\text{pH} > 7$
- Zouten:
  - Menging van zuren en basen in de juiste verhoudingen
  - Specifieke eigenschappen zuren/basen verdwijnen

### 2.2. Elektrolyten

#### 2.2.1. **Oplosbare en onoplosbare stoffen**

- Een oplosbare verbinding is er één die in belangrijke mate in een bepaald solvent oplost: meer dan 0,1 mol/L gaat in oplossing.
- Onoplosbare stoffen lossen niet in belangrijke mate op in een specifiek solvent: minder dan 0,1 mol/L gaat in oplossing.
- (On)oplosbaarheid zonder specificatie van solvent = (on)oplosbaarheid in water
- Elektrolyten: verbindingen die, wanneer ze oplossen in een solvens, aanleiding geven tot een oplossing die de elektrische stroom geleidt.

Sterk elektrolyt	Zwak elektrolyt
Verbinding die bij het oplossen bijna geheel in ionen splitst $\Rightarrow$ resulterende oplossing heeft een hoge geleidbaarheid	Verbinding die slechts gedeeltelijk dissocieert $\Rightarrow$ resulterende oplossing heeft een lage geleidbaarheid

#### 2.2.2. **HCl en de Wet van Henry**

- Wet van Henry: er bestaat een lineair verband tussen de oplosbaarheid  $s$  van een bepaalde verbinding in een oplosmiddel en de partiële druk  $p$  van deze verbinding boven de vloeistof:

$$s = k \cdot p \quad \text{met } k = \text{constante van Henry}$$

- Tegenvoorbeeld op de Wet van Henry: De oplosbaarheid van het gas HCl in water voldoet, onder geen enkele omstandigheid (ook niet bij zeer grote verdunning) aan de wet van Henry.

Waargenomen partiële druk  $p_{\text{HCl}}$  boven de vloeistof (dampspanning) steeds lager dan de verwachte partiële druk bij een bepaalde oplosbaarheid  $s_{\text{HCl}}$ :

$$p_{\text{HCl}} < s_{\text{HCl}}/k$$

→ verklaring: HCl reageert gedeeltelijk weg bij het oplossen in water.

#### 2.2.3. **Vriespuntsverlagingen bij NaCl en MgSO<sub>4</sub>**

- De mate van vriespunt verlaging (colligatieve eigenschap)  $\Delta T_v$  is RE met de molariteit  $m$  van de verbinding die het effect veroorzaakt:

$$\Delta T_v = K_v \cdot m \quad K_v: \text{vriespuntverlagingcte}$$

- Van't Hoff factor  $i$  wegens grotere vriespunt dalingen dan voorspeld bij het oplossen van zouten in water:

$$\Delta T_V = i \cdot K_V \cdot m$$

$i$ : waarden tussen 1 en 2  $\rightarrow$  in de zout-oplossingen is het aantal opgeloste deeltjes groter dan berekend uit de concentratie

$\Rightarrow$  bij het oplossen van zouten in water, splitsen de moleculen zich.

#### 2.2.4. Elektrolyse van $\text{PbCl}_2$

- Elektrolyse: Scheiding van een oplossing in twee fragmenten met tegengestelde ladingen onder invloed van een elektrisch veld.

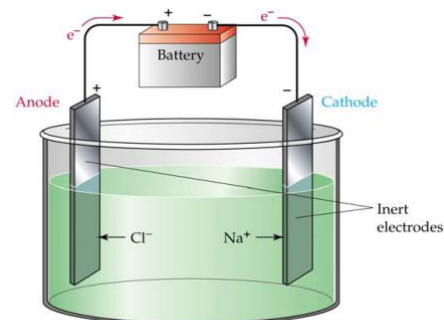
- Elektrische stroom door loodchloride-oplossing:

$\rightarrow$  op de kathode slaat metallisch lood (Pb) neer

$\rightarrow$  op de anode komt chloorgas ( $\text{Cl}_2$ ) vrij

Bij het oplossen van  $\text{PbCl}_2$  in water ontstaan er deeltjes met tegengestelde ladingen:

- $+$  : Pb-atomen of -ionen
- $-$  : Cl-atomen of -ionen



#### 2.2.5. Elektische geleidbaarheid vs. Concentratie bij zouten

- Arrhenius: De geleidbaarheid van waterige oplossingen van een zout AB neemt af met de stijgende concentratie.

$\rightarrow$  Azijnzuur: zuiver azijnzuur geleidt geen stroom, echter neemt de geleidbaarheid toe bij het toevoegen van water.

$\rightarrow$  verklaring: zuren, basen en zouten in water dissociëren gedeeltelijk tot ionen en hierbij geldt: verdunning  $\uparrow \rightarrow$  aantal gedissocieerde moleculen  $\uparrow$

- De verhoogde geleidbaarheid bij lagere concentraties bij zout AB:



$$\text{met thermodynamisch vastgelegde evenwichtscste: } K = \frac{a_{\text{A}^+} \cdot a_{\text{B}^-}}{a_{\text{AB}}}$$

waarbij  $a_i$  de activiteit van het  $i$ -de species voorstelt

- In verdunde oplossingen (ideale oplossingen):

$$K_c = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]} \quad (\text{evenwichtsvoorwaarde uitdrukken adhv van molariteiten})$$

- In functie van het aantal deeltjes  $n_i$ :

$$K_c = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]} = \frac{\frac{n_{\text{A}^+}}{V} \cdot \frac{n_{\text{B}^-}}{V}}{\frac{n_{\text{AB}}}{V}} = \frac{n_{\text{A}^+} \cdot n_{\text{B}^-}}{n_{\text{AB}}} \cdot \frac{1}{V} \quad (K_c = \text{cte})$$

waarbij  $V$  het totale volume is van de oplossing:  $V \uparrow \rightarrow \frac{n_{\text{A}^+} \cdot n_{\text{B}^-}}{n_{\text{AB}}} \uparrow$

$\Rightarrow$  kan slechts gebeuren wanneer het dissociatie-evenwicht meer naar rechts verschuift

- Algemeen:  $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$

$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

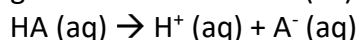
- Zuren en basen (basis elektrolyten): elektrolyt:

- Afkomstig van Z/B reactie
- Zelf een zuur of base

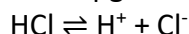
## 2.3. Zuur-base theorieën

### 2.3.1. Arrhenius' definitie

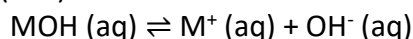
- Een zuur is een verbinding die waterstof bevat en die reageert met water met vorming van waterstof-ionen ( $H^+$ )



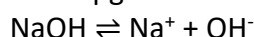
→ wanneer opgelost in water:  $[H^+] \uparrow$



- Een base is een verbinding die aanleiding geeft tot de vorming van hydroxide-ionen ( $OH^-$ ) in water



→ wanneer opgelost in water:  $[OH^-] \uparrow$

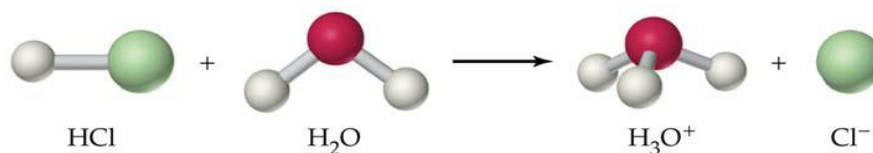


- Probleem: de Arrhenius' definitie is enkel beperkt tot één oplosmiddel. Toch kan een gelijkaardig patroon van zuur-base eigenschappen worden vastgesteld wanneer met het gedrag van bepaalde verbindingen in andere oplossingen, zoals vloeibaar  $NH_3$ , bestudeert.

	Arrhenius-zuur?	Arrhenius-base?	Reden
Zoutzuur (HCl)	Ja	Nee	Stelt een proton ( $H^+$ ) vrij wanneer het oplost in water
Methaan ( $CH_4$ )	Nee	Nee	Stelt geen protonen vrij in water
Natriumhydroxide (NaOH)	Nee	Ja	Er gaan $OH^-$ -ionen in oplossing wanneer het oplost in water
Ammoniak ( $NH_3$ )	Nee	Ja	Stelt $OH^-$ -ionen vrij bij reactie met water
Natrium (Na)	Nee	Nee	Een zuiver element is geen verbinding, hoewel het wel aanleiding geeft tot $OH^-$ -ionen in water

### 2.3.2. Brønsted-Lowry definitie

- Zuur: protondonor, stof die een proton kan afsplitsen
- Base: protonacceptor, stof die een proton kan opnemen
- Brønsted-zuur: moleculen kunnen waterstofatomen afstaan, zodat hydronium-ionen ( $H_3O^+$ ) worden gevormd in water.
  - $HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$



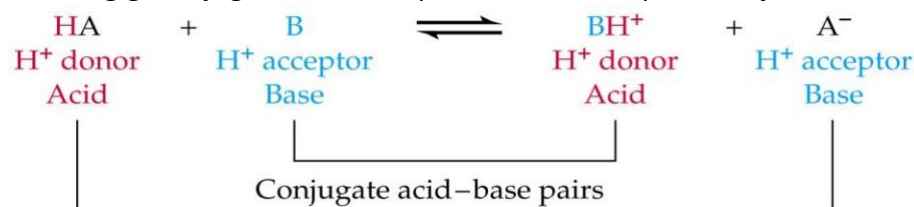
- Methaan ( $CH_4$ ) is geen Brønstad-zuur omdat methaan niet gemakkelijk waterstof-ionen afstaat aan andere verbindingen.
- Monoprotisch zuur: per molecule kan er 1 proton worden vrijgesteld  
Vb: HCl (zoutzuur),  $HNO_3$  (salpeterzuur),  $CH_3COOH$  (azijnzuur)
- Polyprotisch zuur: per molecule kunnen er meerdere protonen worden vrijgesteld.  
Vb:  $H_2SO_4$  (zwavelzuur),  $H_3PO_4$  (fosforzuur)
- Zure H-atomen of waterstofatomen met zuur karakter:  
Waterstofatomen in een verbinding die als proton kunnen worden afgestaan.  
Vb: HCl (zoutzuur),  $HNO_3$  (salpeterzuur),  $H_2CO_3$  (koolzuur)  
Bij organische zuren wordt de carboxyl-groep ( $-COOH$ ) als geheel geschreven, om aan te tonen dat het H-atoom van deze functionele groep gemakkelijk kan worden afgestaan.  
Vb:  $CH_3COOH$  (azijnzuur)  $C_6H_5COOH$  (benzoëzuur)

- Brønsted-base: verbindingen die protonen kunnen opnemen.
  - hydroxide-ion ( $\text{OH}^-$ ): bij opname van een proton wordt er een  $\text{H}_2\text{O}$  gevormd  $\rightarrow \text{OH}^- (\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COOH} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq})$
  - $\text{NaOH}$ : vrijstellen van  $\text{OH}^-$ -ionen in water  $\rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
  - $\text{NH}_3$  protonen opnemen:

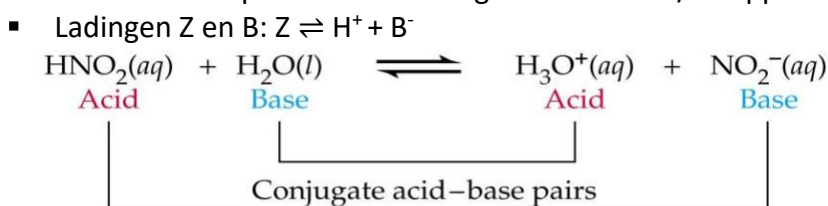
	Brønsted-base	Arrhenius-base
Ammoniak ( $\text{NH}_3$ )	$\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

### 2.3.3. Geconjugeerde zuur-base paren

- Zuur-base evenwicht in meest algemene vorm:  $\text{Z} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$   
Met Z = betrokken zuur en B = geconjugeerde base  
 $\Rightarrow$  samen: geconjugeerde zuur-base paar
- Vorming geconjugeerde base: afsplitsing van een proton bij het zuur
- Vorming geconjugeerde zuur: opnamen van een proton bij een base



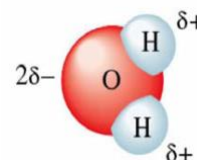
$\Rightarrow$  steeds een proton uitwisseling tussen twee Z/B koppels



- ♦ Z = neutrale molecule:  $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- ♦ Z = negatief ion:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$
- ♦ Z = positief ion:  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$

### 2.3.4. Het hydronium-ion

- Een proton is een atoomkern zonder elektronenmantel en heeft in vgl met alle andere atomen een zeer kleine afmeting.
- Zuurstofatoom in oplossing van zuur-base evenwichten: twee vrije elektronenparen + partieel negatief geladen
- Oplosmiddel van zuur-base evenwichten bevat steeds een zuurstofatoom, dat een grote aantrekkingskracht zal uitoefenen op het proton. Vrije protonen kunnen in water niet bestaan.



### 2.3.5. Zuur-base evenwichten in water



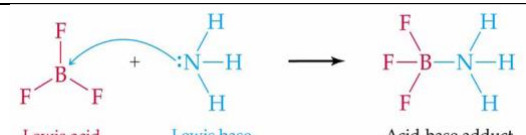
evenwichtsconstante:  $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}][\text{H}_2\text{O}]}$

- In verdunde oplossing van elektrolyten (alle  $[x] \leq 0,1\text{M}$ ) is de molariteit van  $\text{H}_2\text{O}$  in het solvent water = 55,5 mol/L

$\Rightarrow$  zuurconstante of aciditeitsconstante:  $K_a = K_z \approx K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$

### 2.3.6. Lewis zuren en basen

- Lewis-base: elektronpaardonor = alle stoffen met 1 of meerdere vrije elektronenparen
- Lewis-zuur: elektronpaaracceptor
- Elektron-deficiënte moleculen = moleculen met atomen die niet aan de octet-regel voldoen. Deze stoffen reageren met moleculen of ionen waarin vrije elektronenparen beschikbaar zijn (sommige Lewis-zuren, zoals  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ , en  $\text{AlBr}_3$ ).

	Lewis-zuur	Lewis-base	Verklaring
$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}^+$	$\text{NH}_3$	Het vrije elektron van ammoniak bindt met het zilverion.
$\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AlCl}_4^-$	$\text{AlCl}_3$	$\text{Cl}^-$	
$\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$	$\text{BF}_3$	$\text{NH}_3$	

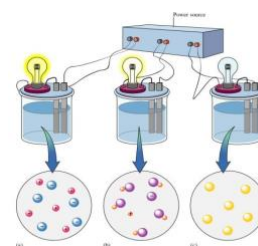
$\Rightarrow$  **SAMENGEVAT:**

	Zuur	Base
Arrhenius	Vorming $\text{H}^+$ -ionen	Vorming $\text{OH}^-$ -ionen
Brønsted	$\text{H}^+$ -donor	$\text{H}^+$ -acceptor
Lewis	Elektronenpaar-acceptor	Elektronenpaar-donor

### 2.4. De eigendissociatie van water

#### 2.4.1. Geleidbaarheidsmetingen

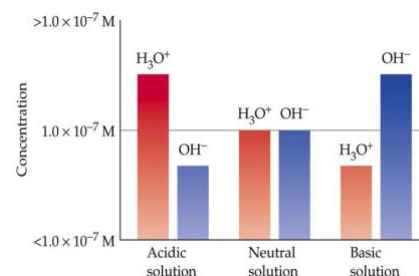
- Geleidbaarheid van: zuiver water ( $\neq 0$ ) < water met zwakke elektrolyten < water met sterke elektrolyten
  - verklaring aanwezigheid ionen in water: eigendissociatie of autoprotolyse van water (protonen uitwisseling tussen watermoleculen):  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$   
 $\Rightarrow K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$  (waterig milieu en andere)
  - $[\text{H}_2\text{O}]$  nagenoeg constant in verdunde oplossingen:  
 $\Rightarrow K[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = \text{ionenproduct van water}$
  - Bij kamertemperatuur (298K of 25°C) geldt steeds:  $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$   
 $\Rightarrow$  onafhankelijk van de andere bestanddelen van de oplossing:  
 $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$



### 2.4.2. Protonenconcentratie in zuiver water

- Zuiver water:  $[H_3O^+] = [OH^-]$  (enkel afkomstig van eigendissociatie)
  - $\Leftrightarrow [H_3O^+]^2 = 1,0 \cdot 10^{-14} M^2$
  - $\Leftrightarrow [H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} M$  (bij 298K)

	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$
Zure oplossing	$> 1,0 \cdot 10^{-7} M$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} M$
Neutrale oplossing	$= 1,0 \cdot 10^{-7} M$	$= 1,0 \cdot 10^{-7} M$
Basische oplossing	$< 1,0 \cdot 10^{-7} M$	$> 1,0 \cdot 10^{-7} M$



### 2.5. De pH-schaal

- p = negatief tiendelig logaritme (omdat  $[H_3O^+]$  (en  $[OH^-]$ ) over vele grootte-orden kunnen variëren) van het ionenproduct, van evenwichtsconstanten en van evenwichtsconcentraties

$pK_w = -\log(K_w) = -\log(1,0 \cdot 10^{-14}) = 14$ $pK = -\log(K)$ $pK_a = -\log(K_a)$ $pH = -\log([H_3O^+])$ $pOH = -\log([OH^-])$	$pK_w = -\log([H_3O^+][OH^-])$ $= (-\log([H_3O^+])) + (-\log([OH^-]))$ $= pH + pOH$  $pH = 14 - pOH$ (bij 298 K) $pOH = 14 - pH$ (bij 298 K)
---	---

### 2.6. Sterke en zwakke zuren en basen

#### 2.6.1. Competitie voor protonen

- Dissociatie van het zuur HA is een competitie tussen twee basen  $H_2O$  en  $A^-$ 

$$\underset{\text{zuur}}{HA} (aq) + \underset{\text{base}}{H_2O} (l) \rightleftharpoons \underset{\text{zuur}}{H_3O^+} (aq) + \underset{\text{base}}{A^-} (aq)$$
- Sterkere base = sterkere proton-acceptor

	Sterke base	Zwakke base	Verklaring
Hoge dissociatiegraad van het zuur	$H_2O$	$A^-$	Meeste protonen zullen aan de $H_2O$ moleculen gebonden worden, zodat er meer $H_3O^+$ en $A^-$ concentraties voorkomen
Lage dissociatiegraad van het zuur	$A^-$	$H_2O$	Vooral HA en $H_2O$ concentraties in de oplossing aanwezig.

- Equimolair mengsel van reagentia en reactieproducten: evenwicht verschuift zodanig dat de protonen overgaan van de zwakste naar de sterkste base.
  - $\Rightarrow$  Het sterkere zuur zal reageren met de sterkere base tot het zwakkere zuur en de zwakkere base.
- Zie cursus voor rangschikking tabel van zuren en hun geconjugeerde basen.

## 2.6.2. Aciditeits- en basiciteitsconstanten

- Dissociatie van zuur HA in water:  $HA \rightleftharpoons H_3O^+$  of  $H^+ + A^-$

$$\text{aciditeitsconstante: } K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

= kwantitatieve maat voor de sterkte van het zuur in een bepaald oplosmiddel = maat voor dissociatie

	Sterk	Zwak
Zuur	Grote zuurconstante Evenwicht naar rechts Hoge $[H_3O^+]$ en $[A^-]$	Kleine zuurconstante Evenwicht naar links Hoge $[HA]$

- Dissociatie van base MOH in water:  $MOH \rightleftharpoons M^+ + OH^-$

$$\text{Basiciteitsconstane } K_b = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}$$

	Sterk	Zwak
Base	Grote basiciteitsconstante Evenwicht naar rechts Hoge $[M^+][OH^-]$	Kleine basiciteitsconstante Evenwicht naar links Hoge $[MOH]$

## 2.7. Verband tussen zuursterkte en structuur

### 2.7.1. Factoren die de zuursterkte beïnvloeden

- Diverse factoren beïnvloeden de zuursterkte:
  - bij de dissociatie van 1 molecule zuur HA:
    - Verbreking proton en zuurrest  $A^-$  vergt een zekere hoeveelheid energie (sterkte en polariteit van de chemische binding)
    - al naargelang zijn sterkte en polariteit, moet ook de solvatatie-energie van de ongedissocieerde zuur-molecule worden overwonnen
    - terwijl de dissociatieproducten door solvatatie gestabiliseerd worden, hetgeen een zekere hoeveelheid energie oplevert.
  - solvatatie = het 'hechten' van watermoleculen aan ionen waarbij een 'schild' ontstaat van watermoleculen rond een ion
  - ⇒ solvatatie-energie kan in tegengestelde zin evolueren als de dissociatie-energie (zodat niet altijd zinvolle voorspellingen kunnen worden gemaakt)

### 2.7.2. Polariteit van de binding in binaire zuren

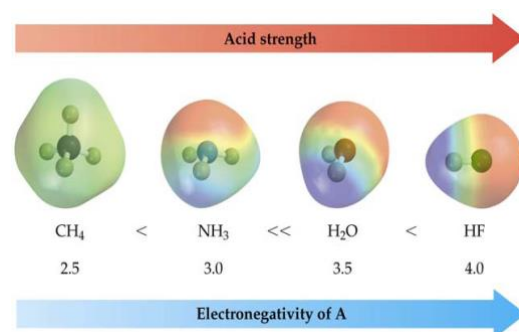
- Binair zuur = opgebouwd uit twee elementen, een H-atoom en een niet-metaal (enkele voorbeelden : HF, HCl, HBr, HI, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF).
- Verband tussen de elektronegativiteit van het centraal atoom en de zuursterkte in de reeks CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF.

⇒ Voorspellen van de relatieve zuursterkte van binaire zuren van elementen uit dezelfde periode.

→ Verklaring: Hoe zuurder een molecule is, hoe makkelijker het protonen afstaat.

Centraal atoom, grote elektronegativiteit:

- elektronendichtheid sterk geconcentreerd in centrum
- dissociatie zal makkelijker verlopen door het meer polaire karakter, want positieve lading op het H-atoom vergroot de sterkte van de waterstofbrug.

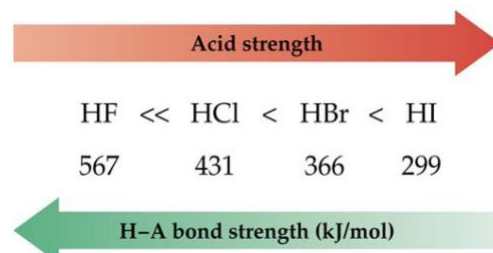
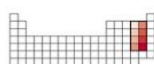
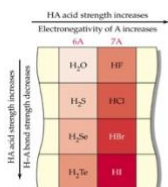




### 2.7.3. Polariseerbaarheid en sterkte van de binding

- In de reeks HF, HCl, HBr, HI neemt de polariteit toe van HI naar HF, maar neemt de zuursterkte af.
- Verband tussen bindingssterkte en zuursterkte binnen deze reeks binaire zuren uit dezelfde groep.

→ verklaring: De bindingssterkte neemt toe van HI naar HF en ten gevolge van de grotere afmetingen van het I-atoom en de grotere polariseerbaarheid van zijn elektronenwolk, wordt het gemakkelijker voor de zuur-moleculen om te dissociëren.



### 2.7.4. Relatieve sterkte van oxozuren

- Algemene formule:  $H_mXO_n$ 
  - Centraal atoom X, meestal een niet-metaal
  - Hierop een aantal O-atomen, soms ook H-atomen gebonden
  - Oxyzuren: de zure H-atomen zijn steeds aan de O-atomen gebonden

HO-Cl	waterstofhypochloriet	HOCl	hypochloorzuur
HO-NO <sub>2</sub>	waterstofnitraat	HNO <sub>3</sub>	salpeterzuur
HO-N=O	waterstofnitriet	HNO <sub>2</sub>	salpeterigzuur
(HO) <sub>2</sub> SO	diwaterstofsulfiet	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	zwaveligzuur
(HO) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	diwaterstofsulfaat	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	zwavelzuur
(HO) <sub>3</sub> PO	triwaterstoffosfaat	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	fosforzuur

- In tegenstelling tot de binaire zuren in dezelfde groep: EN ↑ → zuursterkte ↑  
→ verklaring: X sterk EN → elektronen van O-atomen aantrekken → O-atoom elektronen-deficiënt → overige valentie-elektronen aangetrokken (polarisatie) → O-H bindingen zwakker → makkelijker H-atomen afgeven → zuurder
- Oxyzuren met 1 -OH groep:
  - Elektronegativiteit van centraal atoom

	Acid strength →		
	H-O-I	<	H-O-Br < H-O-Cl
Dissociation constant, $K_a$	$2.3 \times 10^{-11}$		$2.0 \times 10^{-9}$ $3.5 \times 10^{-8}$
Electronegativity	2.5		2.8   3.0
	← Electronegativity of Y		

- Oxyzuren met stijgende formele lading van centraal atoom

	HO-Cl	HO-ClO	HO-ClO <sub>2</sub>	HO-ClO <sub>3</sub>
Formele lading Cl	0	+1	+2	+3
Oxidatietoestand Cl	+1	+3	+5	+7
pK <sub>a</sub>	7,3	2	1	-8
zuursterkte	zwak	gemiddeld	gemiddeld	sterk
n-m	0	1	2	3

- n-m regel: hoe groter verschil n-m, hoe sterker het zuur
  - n = aantal O-atomen
  - m = aantal H-atomen
  - meer O-buren ⇒ zwakkere O-H bindingen

## 2.8. Eigenschappen van sterke zuren

- Beschouw HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>: sterke zuren die in water nagenoeg volledig gedissocieerd zijn.
    - Eigenschappen (bvb. corrosiviteit):
      - ♦ IN WATER: gedomineerd door [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] / door pH  
→ bij eenzelfde concentratie gedragen de zuren zich hetzelfde = nivellerend ('leveling') effect van het solvens: alle zuren zijn even sterk in water OF H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> is het sterkste zuur dat kan voorkomen in water
      - ♦ IN ANDERE SOLVENTEN: verschillend gedrag  
→ Methanol (vertoont ook autoprotolysegedrag)  

$$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_2^+$$

$$\Rightarrow \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \text{ (evenwicht niet helemaal naar rechts)}$$

$$\Rightarrow \text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{ClO}_4^- + \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \text{ (evenwicht wel helemaal naar rechts)}$$

$$\Rightarrow \text{IN METHANOL: HClO}_4 \text{ sterker zuur dan HNO}_3 \text{ (maar in water even sterk)}$$
- ⇒ zuursterkte is afhankelijk van de solvent!

## 2.9. Eigenschappen van sterke basen

### 2.9.1. Arrhenius basen M(OH)<sub>n</sub>

- Zuur of basisch karakter? Afhankelijk van de sterkte van de M-O binding
  - Mg(OH)<sub>2</sub>: basische eigenschappen
    - ♦ Mg-O binding is overwegend ionair, relatief zwak
    - ♦ Bindend elektronenpaar M-O verschoven naar O
    - ♦ Bindend elektronenpaar O-H verschoven naar H
    - ♦ Covalent karakter van deze binding ↑, wat het moeilijker maakt een proton af te splitsen ⇒ in een waterig milieu zal dus eerder een hydroxyl-ion worden vrijgesteld bij het oplossen van een metaalhydroxide (BASE)
  - B(OH)<sub>3</sub>: zure eigenschappen = H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>
    - ♦ B-O binding is overwegend covalent, relatief sterk
    - ♦ Bindend elektronenpaar M-O verschoven naar M (elektronendichtheid op O daalt)
    - ♦ Bindend elektronenpaar O-H verschoven naar O (wordt gepolariseerd en verzwakt)
    - ♦ Bij het oplossen in water zal dan eerder een proton dan een hydroxyl-ion worden afgesplitst (ZUUR)

ΔEN	> 1,6	< 1,6
	Ionaire binding	Covalente binding

### 2.9.2. Amfotere stoffen

- Amfotere stoffen: sommige hydroxiden van atoomsoorten M die een binding aangaan met zuurstof, vertonen een overgangsgedrag
  - Basisch gedrag in zuur milieu  

$$\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$$
  - Zuur gedrag in basisch milieu  

$$\text{H}_2\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{PbO}_2^{2-}$$

### 2.9.3. Basiciteit van Brønsted-Lowry basen

- De basiciteit van een verbinding neemt toe, naarmate het vrije elektronenpaar meer beschikbaar is om extra protonen te binden.
- $\text{NH}_3$  is een sterkere base dan  $\text{NF}_3$  (bijna geen basisch gedrag):  
 evenwicht  $\text{NF}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H-NF}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$  sterk naar links verschoven,  
 terwijl het evenwicht  $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H-NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$  sterk naar rechts  
 → verklaring: de sterk elektronegatieve F-atomen doen de elektronendichtheid op het N-atoom sterk verminderen, waardoor het een sterke aantrekkingskracht op zijn eigen vrije elektronenpaar gaat uitoefenen.  
 ⇒ minder beschikbaar voor het aangaan van een binding met een proton

### 2.9.4. Verband tussen de sterkte van geconjugeerde zuur/base koppels

- Gedrag base afleiden uit de eigenschappen van het geconjugeerde zuur
  - Zwak zuur ~ sterk geconjugeerde base (grote neiging protonen opnemen en zo de niet gedissocieerde vorm van het zuur vormen)
  - Sterk zuur ~ zwakke geconjugeerde base (weinig neiging protonen opnemen)
- Verband aciditeit/basiciteit van geconjugeerde zuur/base koppels ⇒ verband aciditeitsconstane  $K_a$  van een algemeen zuur HA en de basiciteitsconstante van de geconjugeerde base  $\text{A}^-$ :

Reactie van zuur met water:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Reactie van gec. Base met water:  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$\Rightarrow K_a K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$\Rightarrow \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w$$

$$\Rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

## 2.10. pH berekeningen

### 2.10.1. Belang van pH afschattingen en berekeningen

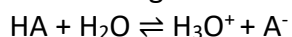
- pH berekenen: gebruik maken van alle activiteiten van alle bestanddelen van de oplossing + corresponderende evenwichtsconstanten

### 2.10.2. Analytische concentratie

- Partiële dissociatie van HA:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$   
 evenwicht:  $[\text{HA}]$  en  $[\text{A}^-]$  (grootte afh van pH en verdunningsgraad)
- Analytische concentratie = som alle concentraties van alle vormen waarin een elektrolyt voorkomt in oplossing  $C_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = \text{totaal concentratie A}$   
 massabalans van A  $\Rightarrow C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{\text{aantal mol elektrolyt}}{\text{volume oplossing}}$

### 2.10.3. De verdunningswet van Ostwald

- Dissociatiegraad  $\alpha$  = de mate waarin een zwak zuur HA dissocieert in water:



$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{C_A} = \frac{\text{aantal gedissocieerde moleculen A}}{\text{totaal aantal moleculen A}}$$

Er geldt indien we autoprotolyse van water kunnen verwaarlozen:

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot C_A$$

$\Rightarrow$  concentratie ongedissocieerd zuur  $[\text{HA}]$

$$[\text{HA}] = (1-\alpha) \cdot C_A$$

Invullen in uitdrukking voor  $K_a$  van dit zuur:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C_A$$

$$\Leftrightarrow \alpha^2 C_A + K_a \alpha - K_a = 0$$

$$\Leftrightarrow \text{oplossing: } \alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_A}}{2C_A} \cong \sqrt{\frac{K_a}{C_A}} \propto \frac{1}{\sqrt{C_A}} \quad (\alpha = \text{evenredig met})$$

$\Rightarrow C_A \uparrow \rightarrow \alpha \downarrow$

- Verdunningswet van Ostwald: bij een toenemende verdunning (dalende  $C_A$ ), neemt de dissociatiegraad toe. Bij een voldoende hoge graaf van verdunning, zullen alle elektrolyten volledig gedissocieerd zijn.

### 2.10.4. pH van een sterk zuur

- dissociatie-evenwicht volledig naar rechts ( $\alpha \approx 100\%$ )

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_A \Rightarrow \text{pH} = -\log C_A$$

### 2.10.5. pH van een sterke base

- dissociatie-evenwicht volledig naar rechts ( $\alpha \approx 100\%$ )

$$[\text{OH}^-] = C_A \Rightarrow \text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = -\log C_A$$

- $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{C_A} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = \text{p}K_w + \log C_A$$

### 2.10.6. pH van een zwak zuur

- type azijnzuur  $\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^-$ : dissociatie evenwicht ligt niet volledig naar rechts, maar de totale hoeveelheid azijnzuur  $C_A$  is aanwezig, zowel in geprotoneerde (HAc) of in ongeprotoneerde vorm ( $\text{Ac}^-$ ).

Er geldt indien we de autoprotolyse van water kunnen verwaarlozen:

$$[\text{Ac}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot C_A$$

$$\Rightarrow [\text{HAc}] = (1-\alpha) \cdot C_A \quad (\alpha \text{ een onbekende, die afhangt van } C_A \text{ en de pH})$$

Invullen in uitdrukking voor de zuurconstante  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C_A$$

$$\Leftrightarrow \alpha^2 C_A + K_a \alpha - K_a = 0$$

$$\Leftrightarrow \alpha \Rightarrow \text{pH} = -\log(\alpha \cdot C_A) = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_A}}{2}\right)$$

### 2.10.7. pH van een zeer zwak zuur

- dissociatiegraad steeds zeer klein

$$[HA] \approx C_A$$

Invullen in uitdrukking voor de zuurconstante  $K_a$ :

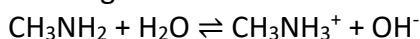
$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 C_A^2}{C_A} = \alpha^2 C_A$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_A} \text{ en } pH = -\log(\alpha \cdot C_A) = -\log(\sqrt{K_a C_A}) = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_A$$

### 2.10.8. pH van een zwakke base

- dikwijls organische verbindingen met amine-functie ( $-NH_2$ ), N-atoom met vrij elektronenpaar

vb. protoneringsreactie van een base als methylamine ( $CH_3NH_2$ ):



Algemeen:  $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

$\Rightarrow$  protoneringsgraad  $\beta$ :

$$\beta = \frac{[BH^+]}{C_B} = \frac{\text{aantal geprotoneerde moleculen B}}{\text{totaal aantal moleculen B}} \quad (C_b = \text{analytische conc base})$$

Er geldt indien we autoprotolyse van water kunnen verwaarlozen:

$$[BH^+] = [OH^-] = \beta \cdot C_B$$

$\Rightarrow$  concentratie ongedissocieerd base  $[B]$

$$[B] = (1-\beta) \cdot C_B$$

Invullen in uitdrukking voor  $K_b$  van deze base:

$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} = \frac{\beta^2}{1-\beta} C_B$$

$$\Leftrightarrow \beta^2 C_B + K_b \beta - K_b = 0$$

$$\Leftrightarrow \beta \Rightarrow pOH = -\log(\beta \cdot C_B) = -\log\left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_B}}{2}\right)$$

$$\Leftrightarrow pH = pK_w - pOH = pK_w + \log(\beta \cdot C_B) = pK_w + \log\left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_B}}{2}\right)$$

### 2.10.9. pH van een zeer zwakke base

- protoneringsgraad steeds zeer klein

$$[B] \approx C_B$$

Invullen in uitdrukking voor de basiciteitsconstante  $K_b$ :

$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} = \frac{\beta^2 C_B^2}{C_B} = \beta^2 C_B$$

$$\Rightarrow \beta = \sqrt{K_b / C_B}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = \beta \cdot C_B = \sqrt{K_b / C_B} \cdot C_B = \sqrt{K_b \cdot C_B}$$

$$\Leftrightarrow pOH = -\log(\beta \cdot C_B) = -\log(\sqrt{K_b C_B}) = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C_B$$

$$\Leftrightarrow pH = pK_w - pOH = pK_w - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log C_B$$

SAMENGEVAT met voorbeeld:

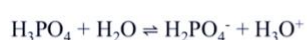
Sterk zuur	Zwak zuur	Zeer zwak zuur
$\alpha = 1$	$\alpha < 1$	$\alpha \approx 0$
$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ Evenwicht naar rechts	$\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^-$	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ Evenwicht naar links
$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = C_{\text{HCl}}$	$[\text{Ac}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot C_A$	$[\text{HCN}] \approx C_A$
	$\alpha^2 C_A + K_a \alpha - K_a = 0$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_A}$
$\text{pH} = -\log(C_{\text{HCl}})$	$\text{pH} = -\log(\alpha \cdot C_A) =$ $-\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_A}}{2}\right)$	$\text{pH} = -\log(\alpha \cdot C_A)$ $= -\log(\sqrt{K_a C_A})$ $= \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_A$

Sterke base	Zwakke base	Zeer zwakke base
$\beta = 1$	$\beta < 1$	$\beta \approx 0$
$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ evenwicht naar rechts	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ Evenwicht naar links
$[\text{OH}^-] = C_B$	$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] = \beta \cdot C_B$	$[\text{B}] \approx C_B$
	$\beta^2 C_B + K_b \beta - K_b = 0$	$[\text{OH}^-] = \beta \cdot C_B = \sqrt{K_b / C_B} \cdot C_B$ $= \sqrt{K_b \cdot C_B}$
$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-])$ $= -\log C_B$	$\text{pOH} = -\log(\beta \cdot C_B)$ $= -\log\left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_B}}{2}\right)$	$\text{pOH} = -\log(\beta \cdot C_B)$ $= -\log(\sqrt{K_b C_B})$ $= \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log C_B$
$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$	$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$	$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$
$\text{pH} = \text{p}K_w + \log(C_B)$	$\text{pH} = \text{p}K_w + \log\left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_B}}{2}\right)$	$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log C_B$

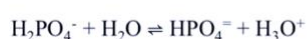
## 2.11. Polyfunctionele zuren en basen

### 2.11.1. De zuurconstanten van fosforzuur

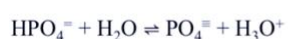
- Polyfunctionele zuren en basen: verbindingen die meer dan één proton of hydroxyl-ion kunnen afsplitsen
- Niet alle protonen zijn even 'zuur'
  - $\text{H}_3\text{PO}_4$ , fosforzuur
    - ♦ Na 1 proton  $\rightarrow$  molecule negatief geladen (negatief geladen vormen splitsen moeilijker  $\text{H}^+$  af)  $\rightarrow$  nettolading verschuift over de gehele molecule  $\rightarrow$  overblijvende afsplitsbare protonen



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad \begin{matrix} 7.5 \cdot 10^{-3} \\ \text{p}K_{a1} = 2.1 \end{matrix}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad \begin{matrix} 6.2 \cdot 10^{-8} \\ \text{p}K_{a2} = 7.2 \end{matrix}$$



$$K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \quad \begin{matrix} 4.8 \cdot 10^{-13} \\ \text{p}K_{a3} = 12.3 \end{matrix}$$

sterker gebonden  $\rightarrow$  hogere elektrostatische barrière overwinnen  $\rightarrow$  zure karakter  $\downarrow$

$\Rightarrow K_a$  waarden daalt per afsplitsing van 1 proton  $\rightarrow$  pH-berekeningen vereenvoudigen  $\rightarrow$  enkel rekening houden met de eerste dissociatiestap.

### 2.11.2. Speciatiecurven – inschatten van de validiteit van benaderingen

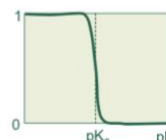
- Voorspellen welke species veel voorkomen in oplossing en welke niet

1 waardig zuur	2-waardig zuur	n-waardig zuur
$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$	$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[H_2A]}$	$K_a = \frac{[H_3O^+][H_{n-1}A^-]}{[H_nA]}$
	$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$	...
		$K_{a(n)} = \frac{[H_3O^+][A^{n-}]}{[HA^{(n-1)-}]}$

- In de veronderstelling dat de pH gekend is, kan de verdeling van de initieel toegevoegde analytisch concentratie zuur  $C_A$  over de vormen  $A^-$  en  $HA$  worden berekend via de speciatiecoëfficiënten  $\alpha_0$  en  $\alpha_1$  ( $\alpha_0$  is identiek aan de hoge gedefinieerde dissociatiegraad  $\alpha$  van het zuur):

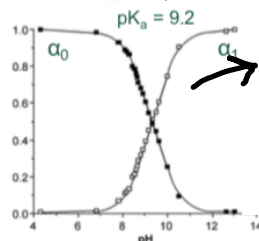
$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{C_A} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{1}{1 + [A^-]/[HA]} = \frac{1}{1 + K_a/[H_3O^+]}$$

- (1)  $pH < pK_a$  of  $[H_3O^+] \gg K_a$ :  $\alpha_0 \approx 1$   
 (2)  $pH = pK_a$  of  $[H_3O^+] = K_a$ :  $\alpha_0 = 1/2$   
 (3)  $pH > pK_a$  of  $[H_3O^+] \ll K_a$ :  $\alpha_0 \ll 1$



$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{C_A} = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{[A^-]/[HA]}{1 + [A^-]/[HA]} = \frac{K_a/[H_3O^+]}{1 + K_a/[H_3O^+]} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} \alpha_0$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1$$



Verloop van beide coëfficiënten voor een éénwaardig zuur met  $pK_a = 9,2$

- Tweewaardige zuren:  $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$

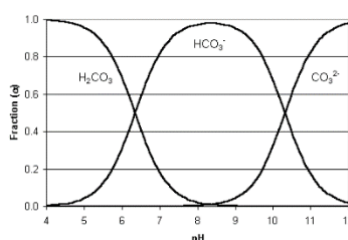
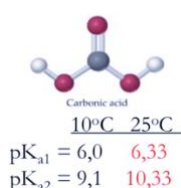
$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{C_A} = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{1}{1 + [HA^-]/[H_2A] + [A^{2-}]/[H_2A]} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C_A} = \frac{[HA^-]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{[HA^-]/[H_2A]}{1 + [HA^-]/[H_2A] + [A^{2-}]/[H_2A]} = \frac{\frac{K_{a1}}{[H_3O^+]}}{1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2}} = \frac{K_{a1}}{[H_3O^+] + K_{a1} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]}} \alpha_0$$

$$\alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{C_A} = \frac{[A^{2-}]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{[A^{2-}]/[H_2A]}{1 + [HA^-]/[H_2A] + [A^{2-}]/[H_2A]} = \frac{\frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2}}{1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2}} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+] + K_{a2} + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]}} \alpha_1 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2} \alpha_0$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

- Voorbeeld: speciatiecurven van  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  en  $H_2CO_3$  (25°C)



= speciatiediagramma (of distributiediagramma)



- Veralgemening voor n- waardige zuren  $H_nA$  (zuurcten  $K_{a1} \dots K_{a(n)}$ ) met  $\sum_i a_i = 1$ 

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + K_{a1}/[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}/[H_3O^+]^2 + \dots + \prod_{i=1}^n K_{a(i)}/[H_3O^+]^n} = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^n \prod_{i=1}^j K_{a(i)}/[H_3O^+]^j}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} \alpha_0 \quad \alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2} \alpha_0 \quad \dots \quad \alpha_n = \frac{\prod_{i=1}^n K_{a(i)}}{[H_3O^+]^n} \alpha_0$$
- Als de pH  $\pm$  gekend is: elimineer species en vereenvoudig het probleem

### 2.11.3. De aciditeit van carbozuren (niet in deze cursus)

- Klasse organische verbindingen die één of meerdere -COOH (carboxyl) groepen bevatten (protonen in carboxyl groepen afsplitsbaar in water)  
evenwicht:  $R-COOH + H_2O \rightleftharpoons R-COO^- + H_3O^+$  (R = org. keten)
- Dicarbozuren van het type  $HOOC-(CH_2)-COOH$ : de aciditeit van deze zure-groepen wordt mee bepaald door naburige carboxyl groepen.

n	zuur	naam	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>
0	HOOC-COOH	Oxaalzuur	1,24	5,17
1	HOOC(CH <sub>2</sub> )COOH	Malonzuur	2,82	5,96
2	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	Barnsteenzuur	4,14	5,35
4	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	Adipinezuur	4,41	5,28

- Hoe langer het C-skelet wordt dat beide carboxylgroepen verbindt, hoe meer de zuursterkte van beide -COOH op elkaar gaat gelijken (COOH-groep zitten verder van elkaar verwijderd en oefent minder kracht op elkaar uit).
- pH berekeningen bij zuren met vergelijkbare zuursterkte → geen verwaarlozingen → meer complexe berekeningen

### 2.11.4. De pH van amfolieten

- Amfolieten zijn verbinding die zowel zure als basische eigenschappen vertonen. Een gedeeltelijk geneutraliseerd zout NaHA van polyfunctionele zuur  $H_2A$  is een amfoliet aangezien het zowel zuur als basisch reageert:
  - Zure reactie (A):  $HA^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+$
  - Basische reactie (B):  $HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$
- pH van amfoliet-oplossing: zuur, basisch of neutraal?
  - A:  $HA^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_{a2}} A^{2-} + H_3O^+$   
 $HA^- + H_2O \xleftarrow{K_{b2}} A^{2-} + H_3O^+$
  - B:  $HA^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_{b1}} H_2A + OH^-$   
 $HA^- + H_2O \xleftarrow{K_{a1}} H_2A + OH^-$

Evenwichtsconstanten:

- Reactie A:  $K_{a2} = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]}$
- Reactie B:  $K_{b1} = \frac{[OH^-][H_2A]}{[HA^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$

$K_{a2} > K_{b1}$  : zuur

$K_{b1} > K_{a2}$  : basisch (evenwicht B meer naar rechts)

- pH berekening van een NaHA-oplossing
  - massabalans:  $C_{\text{NaHA}} = [\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}]$
  - ladingsbalans:  $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] + [\text{OH}^-]$
$$[\text{Na}^+] = C_{\text{NaHA}} \Rightarrow \text{protonenbalans: } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{A}]$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_{a1}}$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a2}[\text{HA}^-] + K_w - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{HA}^-]}{K_{a1}}$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left( \frac{[\text{HA}^-]}{K_{a1}} + 1 \right) = K_{a2}[\text{HA}^-] + K_w$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}[\text{HA}^-] + K_w}{1 + [\text{HA}^-]/K_{a1}}}$$

Aannemen dat bij het oplossen van NaHA het grootste gedeelte van het  $\text{HA}^-$  geen protonen opneemt of afstaat (weinig protonenuitwisseling):

$$[\text{HA}^-] \approx C_{\text{NaHA}}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}C_{\text{NaHA}} + K_w}{1 + C_{\text{NaHA}}/K_{a1}}}$$

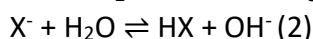
$\Rightarrow$  geldt niet voor sterk verdunde oplossingen (evenwicht A helemaal naar rechts) of wanneer  $K_{a1}$  een grote waarde aanneemt (evenwicht B helemaal naar rechts)

$\Rightarrow$  als  $C_{\text{NaHA}}/K_{a1} \gg 1$  én  $C_{\text{NaHA}} \cdot K_{a2} \gg K_w$ :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$  (kunnen over een groot concentratiebereik dezelfde pH-waarde aannemen)

## 2.12. Het zuur- base gedrag van zouten

### 2.12.1. Hydrolyse-reacties

- Hydrolyse reactie: de ionen, ontstaan door dissociatie van een zout in water ( $\text{MX} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{X}^-$ ; evenwicht in de meeste gevallen sterk naar rechts), gaan reageren met water. De ionen worden betrokken in zuur-base evenwichten waarvan de ligging bepaald wordt door de corresponderende aciditeits- en basiciteitsconstanten.



### 2.12.2. Hydrolyse van het zout van een sterk zuur en een sterke base

- HX sterk zuur en MOH sterke base  $\Rightarrow$  evenwicht sterk naar links: verstoren de autoprotolyse van water bijna niet en de pH van de oplossing zal dezelfde zijn als die van het zuivere oplosmiddel
- $\Rightarrow$  Oplossingen van zouten van sterke zuren en basen reageren neutraal

### 2.12.3. Hydrolyse van het zout van een sterk zuur en een zwakke base of omgekeerd

- HX sterk zuur en MOH zwakke base  $\Rightarrow$  eerste evenwicht gedeeltelijk naar rechts: hydronium-ionen vrijgesteld.
- $\Rightarrow$  Oplossing van zouten van sterke zuren en zwakke basen is zurig
- $\text{NH}_4\text{Cl}$  in water:  
de reactie  $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{OH}^-$  beïnvloedt de pH niet, maar de reactie  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$  doet de pH van de oplossing dalen

- HX zwak zuur en MOH sterke base  $\Rightarrow$  tweede evenwicht gedeeltelijk naar rechts: hydroxyl-ionen vrijgesteld.

$\Rightarrow$  Oplossing van zouten van zwakke zuren en sterke basen is basisch

NaAc in water

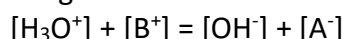
de reactie  $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$  doet de pH stijgen, terwijl

de reactie  $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NaOH}$  de pH niet zal beïnvloeden

#### 2.12.4. Zouten AB van een zwak zuur HA en zwakke base BOH

- HX zwak zuur en MOH zwakke base  $\Rightarrow$  evenwicht beide hydrolyse-reacties worden verschoven

$\Rightarrow$  de uiteindelijke pH waarde wordt bepaald door de graad van dissociatie en protonering van de betrokken zuren en basen  $\sim$  oplossing van amfolyt



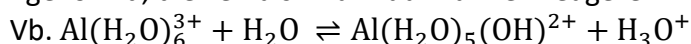
Protonatiegraad  $\text{A}^-$  en bindingsgraad  $\text{B}^+$  met  $\text{OH}^-$  gelijkaardig:

$$[\text{HA}] \approx [\text{BOH}] \Rightarrow \text{pH: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{aHA}} \cdot K_{\text{aB}^+}}$$

Met  $K_{\text{aB}^+}$  de aciditeitsconstante van gec. zuur  $\text{B}^+$  van BOH

#### 2.12.5. Zuur-base gedrag van gehydrateerde metaal-ionen

- Oplossen van zouten van bepaalde metalen (Lewis-zuren), treedt een hydrolyse-evenwicht op met zeer stabiele hydratatiecomplexen  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$  worden gevormd, die zelf als zwak zuur kunnen reageren



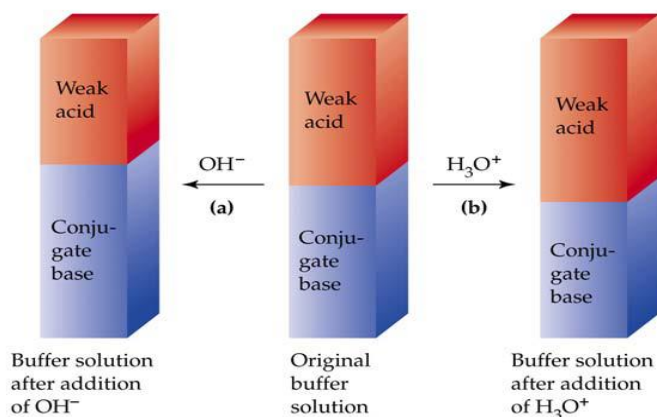
$$\text{aciditeitsconstante: } K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

### 2.13. Buffersystemen

#### 2.13.1. Definitie

- Buffersysteem is een oplossing dat in staat is om zijn pH op hetzelfde peil te houden, wanneer er een (kleine) hoeveelheid zuur of base aan toegevoegd zou worden.
  - Mengsel van een zwak zuur en een zout van dit zuur
  - Mengsel van een zwakke base en een zout van deze base
- Vb. mengsel van zwak zuur + gec. base:  $\text{HAc} + \text{NaAc} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HAc}$ 
  - Oplossing bevat belangrijke hoeveelheden ongedissocieerde moleculen (HAc) en gedissocieerde ionen ( $\text{Ac}^-$ ) in evenwicht met elkaar
  - Bij toevoegen van zuur: evenwicht naar rechts:  $\text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{H}_2\text{O}$
  - Bij toevoegen van base: evenwicht naar links:  $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$

$\Rightarrow$  pH verandert weinig



- Bloed (belangrijkste buffer die wij kennen)

### 2.13.2. Gedrag van een buffersysteem (zie bovenstaande figuur)

- Zuur toevoegen: protonen vrijgesteld door toegevoegd zuur, opgenomen door de ionen van het buffersysteem
- Base toevoegen: protonen (vrijgesteld door zuur) in het buffersysteem worden opgenomen door de toegevoegd OH-ionen

### 2.13.3. Bereiding en pH van een buffer

- pH van een buffer oplossing ( $HA/A^-$ ) bepaald door  $[A^-]$  en  $[HA]$
- bereiding van buffer:  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ 
  - oplossing met hoeveelheid zuur  $HA$ :  $C_{HA}$  + hoeveelheid zout  $MA$ :  $C_{MA}$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \Leftrightarrow [H_3O^+] = K_a \frac{[A^-]}{[HA]} \Leftrightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

- $HA$  een zwak zuur: weinig dissociatie  $\Rightarrow [HA] \approx C_{HA}$

- $A^-$  een zwakke base: weinig protonering  $\Rightarrow [A^-] \approx C_{MA}$

$\rightarrow$  bij toevoegen van  $MA$  quasi volledige hydrolyse:  $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$

Indien  $[HA] \approx C_{HA}$  en  $[A^-] \approx C_{MA}$ :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \approx \frac{[H_3O^+]C_{MA}}{C_{HA}}$$

$$\Leftrightarrow [H_3O^+] = K_a \frac{[A^-]}{[HA]} \approx K_a \frac{C_{HA}}{C_{MA}} = K_a \frac{C_{zout}}{C_{zuur}}$$

$$\Leftrightarrow pH = pK_a + \log \frac{C_{zout}}{C_{zuur}} = \text{formule Henderson en Hassenbalch}$$

= bufferformule

### 2.13.4. Voorbeelden van buffersystemen

- Keuze zuur/zout systeem van een buffer: gewenste pH ligt zo dicht mogelijk bij de  $pK_a$  van het zuur
  - Verhoudingen van het opgeloste zuur en zout zijn overgeveer gelijk
  - Zowel bij toevoeging van een zuur als een base even sterke bufferende werking

## 2.14. Zuur-base titraties

### 2.14.1. Volumetrische bepalingmethoden

- Doel van een volumetrische zuur-base analyse (gebaseerd op het detecteren van pH sprongen): bepalen van de analytische concentratie  $C_A$  van bijvoorbeeld een zuur door de graduele toevoeging van een equivalent volume van een basische oplossing met gekende analytische concentratie  $C_B$ .
- pH sprong: bij zuur/base analyses is het noodzakelijk dat de pH rond het eindpunt sterk verandert in functie van het toegevoegde volume
- Equivalentiepunt is het midden van de pH-sprong, wanneer equivalente hoeveelheden zuur en base gemengd.

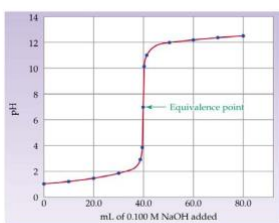
### 2.14.2. Definitie

- Een titratie is een chemische operatie waarbij de hoeveelheid van een stof  $A$  wordt gemeten door toevoeging van een nauwkeurig afgemeten volume van een oplossing met gekende concentratie van stof  $B$ , die volledig met  $A$  reageert.
- Zuur-base titratie: zuren met basen en omgekeerd getitreerd tot eindpunt:
  - Het zuur (base) geneutraliseerd is
  - Het te titreren zuur (of base) kwantitatief wordt omgezet tot een zout

- Titratie van HCl met NaOH (of omgekeerd):
  - Onbekende HCl oplossing:  $C_{\text{HCl}} = ?$  ( $C_a$ )
  - Bekende NaOH oplossing:  $C_{\text{NaOH}}$  ( $C_b$ )
  - Erlenmeyer met volume zuur:  $V_a$   
 $\Rightarrow$  aanwezig aantal mol zuur:  $n_a = V_a \cdot C_a$
  - Toegevoegd volume base:  $V_b$   
 $\Rightarrow$  aanwezig aantal mol base:  $n_b = V_b \cdot C_b$
  - Reactie tijdens toevoegen:  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$  (gelijk #n)
  - Eindpunt van de titratie:  $V_a \cdot C_a = V_b \cdot C_b \Rightarrow C_a = \frac{V_b \cdot C_b}{V_a}$

### 2.14.3. Verloop van de pH-curve tijdens een titratie van een sterk zuur met een sterke base

- Voor de detectie van het eindpunt is een plotse pH verandering nabij het eindpunt nodig
- Titratie van  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 
  - (ongeneutraliseerd) HCl: VOOR eindpunt bereikt



$\Rightarrow$  pH adhv sterk zuur

$\Rightarrow \text{pH} < 7$

Stap 1 (begin van de titratie)

$$V_a = 40 \text{ mL} \quad n_a = 40 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 4,0 \text{ mmol}$$

$$V_b = 0 \text{ mL} \quad n_b = 0 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 0,0 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{totaal}} = 40 \text{ mL} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = (n_a - n_b) / V_{\text{totaal}} = 4,0 \text{ mmol} / 40 \text{ mL} = 0,10 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 1,00$$

Stap 2 (pH bepaald door overblijvend sterk zuur)

$$V_a = 40 \text{ mL} \quad n_a = 40 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 4,0 \text{ mmol}$$

$$V_b = 10 \text{ mL} \quad n_b = 10 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 1,0 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{totaal}} = 50 \text{ mL} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = (n_a - n_b) / V_{\text{totaal}} = 3,0 \text{ mmol} / 50 \text{ mL} = 0,06 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 1,22$$

Stap 3 (pH bepaald door overblijvend sterk zuur)

$$V_a = 40 \text{ mL} \quad n_a = 40 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 4,0 \text{ mmol}$$

$$V_b = 20 \text{ mL} \quad n_b = 20 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 2,0 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{totaal}} = 60 \text{ mL} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = (n_a - n_b) / V_{\text{totaal}} = 2,0 \text{ mmol} / 60 \text{ mL} = 0,033 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 1,47$$

Stap 4 (pH bepaald door overblijvend sterk zuur)

$$V_a = 40 \text{ mL} \quad n_a = 40 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 4,0 \text{ mmol}$$

$$V_b = 39 \text{ mL} \quad n_b = 39 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 3,9 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{totaal}} = 79 \text{ mL} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = (n_a - n_b) / V_{\text{totaal}} = 0,1 \text{ mmol} / 79 \text{ mL} = 0,0013 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 2,90$$

- Reactieproduct, NaCl, reageert in waterige oplossingen neutraal (zout van SZ en SB): geen rekening mee houden

Al het zuur is juist weggereageerd met al de toegevoegde base, zodat we enkel NaCl hebben. Autoprotolyse van water niet verwaarlozen:

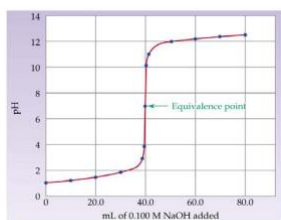
$\Rightarrow \text{EP: pH} = 7$

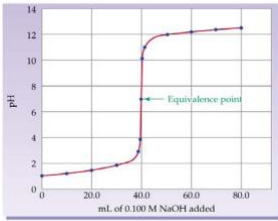
Stap 5 (op het equivalentie punt; pH bepaald door autoprotolyse van water)

$$V_a = 40 \text{ mL} \quad n_a = 40 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 4,0 \text{ mmol}$$

$$V_b = 40 \text{ mL} \quad n_b = 40 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 4,0 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{totaal}} = 80 \text{ mL} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = (n_a - n_b) / V_{\text{totaal}} = 0,0 \text{ mmol} / 80 \text{ mL} = 0,0 + 10^{-7} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 7,00$$





- (ongereageerd) NaOH: NA eindpunt bereikt:

⇒ pH adhv sterke base

⇒ pH > 7

Stap 6 (pH bepaald door overmaat sterke base)

$$V_a = 40 \text{ mL} \quad n_a = 40 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 4,0 \text{ mmol}$$

$$V_b = 41 \text{ mL} \quad n_b = 41 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 4,1 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{totaal}} = 81 \text{ mL} \quad [\text{OH}^-] = (n_b - n_a) / V_{\text{totaal}} = 0,1 \text{ mmol} / 81 \text{ mL} = 0,0012 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 11,10$$

Stap 7 (pH bepaald door overmaat sterke base)

$$V_a = 40 \text{ mL} \quad n_a = 40 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 4,0 \text{ mmol}$$

$$V_b = 60 \text{ mL} \quad n_b = 60 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 6,0 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{totaal}} = 100 \text{ mL} \quad [\text{OH}^-] = (n_b - n_a) / V_{\text{totaal}} = 2,0 \text{ mmol} / 100 \text{ mL} = 0,0050 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 12,05$$

Stap 8 (pH bepaald door overmaat sterke base)

$$V_a = 40 \text{ mL} \quad n_a = 40 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 4,0 \text{ mmol}$$

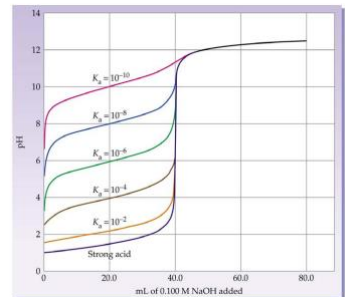
$$V_b = 80 \text{ mL} \quad n_b = 80 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = 8,0 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{totaal}} = 120 \text{ mL} \quad [\text{OH}^-] = (n_b - n_a) / V_{\text{totaal}} = 4,0 \text{ mmol} / 120 \text{ mL} = 0,0033 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 12,52$$

#### 2.14.4. pH-verloop bij titratie van zwakke zuren met een sterke base

- VOOR EP, kan er een pH-plateau worden waargenomen:
  - pH verandert relatief weinig in functie van de toegevoegde base
  - dat gebied noemt men het buffergebied van het te titreren ZZ en GB (gevormd doord gedeeltelijke neutralisatie ZZ door SB)
  - pH buffergebied:  $\text{pH} = \text{pK}_a$   

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$
- OP EP: pH > 7
  - Resultierend zout (zwak) heeft basische eigenschappen
  - Grootte van de pH sprong bepaald door de  $\text{pK}_a$  (de sterkte van het ZZ)
- NA EP:
  - Sterke base
- Stel sterk zuur en zwakke base
  - Resultierend zout met zure eigenschappen
  - EP: pH < 7

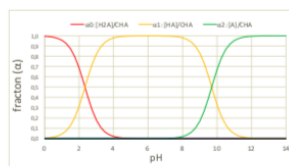


#### 2.14.5. pH-verloop bij titratie van meervoudige zuren met een sterke base

- titratie-curven die uit meerdere buffer-gebieden en pH-sprongen bestaan.
- Titratiecurven van aminozuur alanine ( $\text{HA} = \text{H}_2\text{NCHCH}_3\text{COOH}$ )

Bij  $C_{\text{HA}} = 1 \text{ M}$  en  $V_{\text{HA}} = 1 \text{ L}$

Bijgaande grafiek toont het verloop van de speciatiecoëfficiënten:



De punten aangeduid op de grafiek kunnen als volgt worden berekend:

1) begin van de titratie

Systeem: oplossing van zwak tweewaardig zuur  $\text{H}_2\text{A}^+$  ( $\text{H}_3\text{N}^+\text{CHCH}_3\text{COOH}$ )

Benadering: zwak eenwaardig zuur met  $\text{pK}_a = 2,34 \rightarrow \text{pH} = 1,18$   
 bij deze  $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$  is  $[\text{H}_2\text{A}^+] / [\text{HA}] > 10:1 \rightarrow$  benadering ok

2) 0.5 Mol OH- toegevoegd

Systeem: buffergebied tussen  $\text{H}_2\text{A}^+$  en HA

$$\text{pH} = \text{pK}_a = 2,34$$

3) 1.0 mol OH- toegevoegd

Systeem: oplossing van amfolyt HA ( $\text{H}_2\text{NCHCH}_3\text{COOH}$ )

Benadering:  $C_{\text{HA}} \gg K_{a1}$  en  $C_{\text{HA}} \gg K_{a2} \gg K_w \rightarrow \text{pH} = (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) / 2 = 6,02$

4) 1.5 mol OH- toegevoegd

Systeem: buffergebied tussen HA en  $\text{A}^-$

$$\text{pH} = \text{pK}_a = 9,69$$

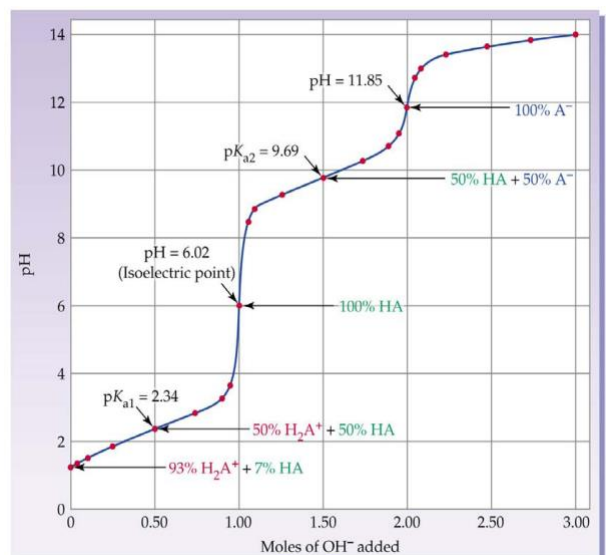
5) 2.0 mol OH- toegevoegd

Systeem: oplossing van zout NaA ( $\text{H}_2\text{NCHCH}_3\text{COONa}$ )

Benadering: zwakke eenwaardige base met  $\text{pK}_b = 14 - 9,69 \rightarrow \text{pH} = 11,84$   
 volgens de speciatieplot is rond  $\text{pH} = 12$ ,  $[\text{A}^-] \gg [\text{HA}]$

6) 3.0 mol OH- toegevoegd

Systeem: oplossing met 1,0 mol/L sterke base in overmaat  
 $\text{pOH} = -\log(1,0) = 0,0 \rightarrow \text{pH} = 14,0$



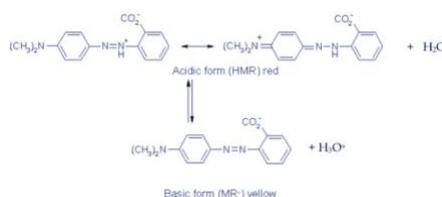
## 2.15. zuur-base indicatoren

- pH sprong detecteren adhv gepaste kleurstoffen: deze nemen een andere kleur aan naarmate ze in geprotoneerde (zure) of in ongeprotoneerde (basische) vorm voorkomen.

### 2.15.1. Methylrood

Zuur	Base
Rood	Geel

- $pK_a = 5,4$



### 2.15.2. Omslaggebied van een indicator

- Zuur-base indicatoren = zwakke zuren, met bepaalde  $pK_a$
- Indicatoren:  $HIn(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-(aq)$

▪ Zure vorm:  $HIn$

▪ Basische vorm:  $In^-$

$$\text{evenwicht: } K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} \Rightarrow \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]}$$

toevoegen van enkele druppels indicator met  $pH = pK_a - 1$  of  $[H_3O^+] = 10 \cdot K_a$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{K_a}{0,1K_a} = \frac{10}{1}$$

$\Rightarrow$  10x meer basische indicatormoleculen aanwezig in het mengsel  $\Rightarrow$  **GEEL**

- Oplossing met  $pH = pH \text{ indicator} \Rightarrow$  oranje-achtige kleur (bij methylrood)
- Omslaggebied van een indicator ( $pK_{In} - 1$  tot  $pK_{In} + 1$ )

▪ $pH = pK_{In} - 1$	$\frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{1}{10}$	ZUUR
▪ $pH = pK_{In}$	$\frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{1}{1}$	NEUTRAAL
▪ $pH = pK_{In} + 1$	$\frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{10}{1}$	BASE

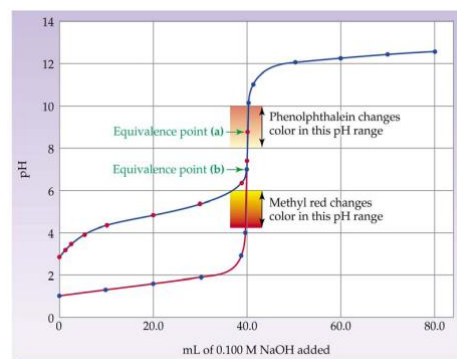
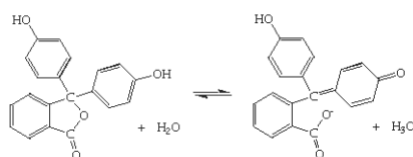
Indien de pH sprong van een specifieke titratie dit gebied overspant, dan kan de indicator gebruikt worden voor eindpunt detectie.

Hoe dichter de pH van het EP van de titratie bij de  $pK_a$  van de indicator ligt, hoe nauwkeuriger het eindpunt van de titratie.

- Fenolftaleïne

Zuur	Base
Roze	Kleurloos

- $pK_a = 9,4$
- omslaggebied: pH 8,3 tot 10
- Fenolftaleïne: gebruiken bij zwak zuur, sterke base (kleine pH sprong: pH 8 tot 10)  
 $\leftrightarrow$  Methylrood: gebruiken bij sterk zuur, sterke base (grote pH sprong: pH 4 tot 10)



! werken met sterk verdunde indicatoroplossingen, met slecht enkele druppels, zodat de verstoring minimaal en meestal verwaarloosbaar is.

### 2.15.3. Indicatorpapier

- Universele indicatorpapier
  - pH tot op één eenheid aflezen
  - combinatie van kleurstoffen



### 3. HOOFDSTUK 3: COMPLEXEN

#### 3.1. Inleiding

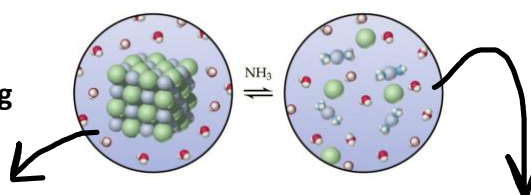
- Een complex is een verbinding die ontstaan wanneer een donor over een vrij elektronenpaar beschikt waarmee een (covalente) binding kan aangegaan worden met een acceptor.
  - Reactie van een Lewis-zuur (elektronenpaar-acceptor) met een Lewis-base (elektronenpaar donor): aanleiding complex.
  - Complex = metaalion + ligand(en)
  - De donor van het elektronenpaar = ligand
- Vb.  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_3 \Rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $\text{CdCl}_4^{2-}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

#### 3.2. Stabiliteits- en instabiliteitsconstanten

##### 3.2.1. Heroplossen van een AgCl neerslag

- $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

AgCl neerslag: watermoleculen niet in staat bindingskrachten te breken  
~ kristalrooster stabiel



Na toevoegen ammoniak: neerslag verdwijnt, veroorzaakt door de vorming van  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ -complexen

##### 3.2.2. Stabiliteits- en instabiliteitsconstanten

- Stabiliteitsconstante  $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

$$K_{\text{st}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{st}}$$

- Evenwicht sterk naar rechts (aangezien AgCl spontaan oplost met  $\text{NH}_3$ )  
 $\Rightarrow$  grote  $K_{\text{st}}$
- Hoe hoger zijn waarde, hoe stabiel het gevormde complex, hoe meer energie het zal vergen het complex terug te ontbinden (complex dissocieert weinig)

- Instabiliteitsconstante  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$

$$K_{\text{inst}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ en } K_{\text{st}} = 1/K_{\text{inst}}$$

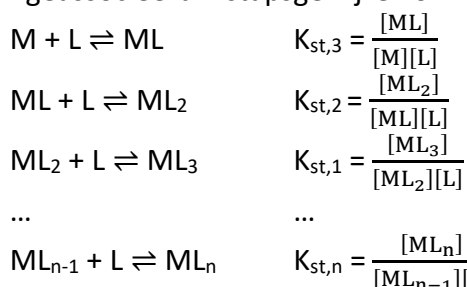
- Conventioneel getabelleerd voor diverse metaalligand combinatie, gezien hun analogie met de dissociatieconstanten van zuren.

Complexen van het type  $\text{ML}_n$

		$K_{\text{inst}}$	
$\text{ML}_2$	$\text{AgCl}_2^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2 \text{Cl}^-$	$1 \cdot 10^{-6}$	
	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3$	$4 \cdot 10^{-8}$	
	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^-$	$1 \cdot 10^{-5}$	
	$\text{CuCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$	$1 \cdot 10^{-5}$	
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{NH}_3$	$2 \cdot 10^{-11}$	
$\text{ML}_4$	$\text{CdCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4 \text{Cl}^-$	$4 \cdot 10^{-3}$	
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3$	$4 \cdot 10^{-13}$	
	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4 \text{NH}_3$	$1 \cdot 10^{-9}$	
	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^-$	$1 \cdot 10^{-31}$	
$\text{ML}_6$	$\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 6 \text{OH}^-$	$1 \cdot 10^{-38}$	
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6 \text{NH}_3$	$1 \cdot 10^{-5}$	
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^-$	$1 \cdot 10^{-24}$	

### 3.2.3. Stapsgewijze vormingsconstanten

- Vorming algemeen complex van het type  $ML_n$  wordt in een aantal stadia gerealiseerd, waarbij met elk evenwicht een evenwichtsconstante kan worden geassocieerd = stapsgewijze vormingsconstanten



- Verschillende evenwichten samen beschouwen: corresponderende evenwichtsconstante schrijven als het product van de betrokken individuele stapsgewijze vormingsconstanten, geldt voor n opeenvolgende evenwichten

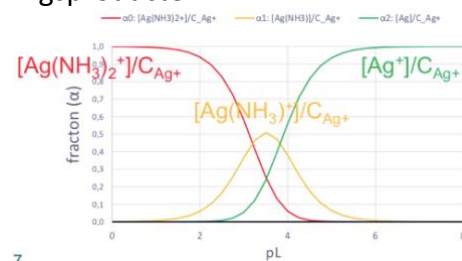
$$K_{st,1} \dots K_{st,n} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \dots \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_{st}(ML_n)$$

⇒ Stabiliteitsconstanten ~ stabiliteitsproducten of vormingsproducten

- Speciatiecoëfficiënten: bij een gekende waarde van de evenwichtsconcentratie  $[L]$  van het ligand, kunnen we berekenen welke fractie van het metaalion M zich in de vorm M, ML,  $ML_2$ , ... bevindt.

Vb. systeem n = 2:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{C_{Ag}} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)_2^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag^+]} = \frac{1}{1 + K_{inst,1}/[NH_3] + K_{inst,1}K_{inst,2}/[NH_3]^2} \\ \alpha_1 &= \frac{[Ag(NH_3)^+]}{C_{Ag}} = \frac{K_{inst,1}/[NH_3]}{1 + K_{inst,1}/[NH_3] + K_{inst,1}K_{inst,2}/[NH_3]^2} \\ \alpha_2 &= \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}} = \frac{K_{inst,1}K_{inst,2}/[NH_3]^2}{1 + K_{inst,1}/[NH_3] + K_{inst,1}K_{inst,2}/[NH_3]^2} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} K_{inst,1} &= \frac{[ML][L]}{[ML_2]} & K_{inst,2} &= \frac{[M][L]}{[ML]} \\ ML_2 &\rightleftharpoons ML + L & & \\ pK_{inst,1} &= 3,40 & pK_{inst,2} &= 3,83 \end{aligned}$$

### 3.2.4. Invloed van de aard van het ligand op de stabiliteit van het complex

- Aan de kant van het ligand is het nodig dat het betrokken elektronenpaar voldoende beschikbaar is voor het aangaan van de binding: moet een goede elektronenpaar-donor zijn
  - $NH_3$ : vrij elektronenpaar vormt sterke bindingen ⇒ stabiele complexen
  - $NF_3$ : vrij elektronenpaar sterk gebonden aan N-atoom ⇒ zwakke complexen

### 3.2.5. Stabiliteit van metaal-water complex

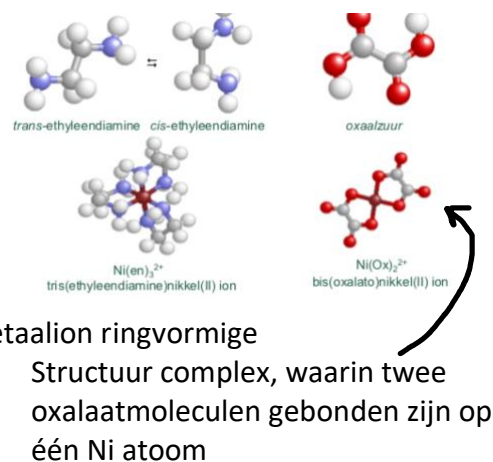
- Watermoleculen als ligand: relatief zwakke complexen met metaal ionen  
→ verklaring: de vrije elektronenparen van het hoog elektronegatief zuurstofatoom zijn weinig aanwezig voor complexvorming.  
⇒ zwak ligand: binden elektronenparen zijn zo sterk naar het O-atoom verschoven; we spreken niet meer over complexvorming, wel over (sterke) solvatatie
- Meer frequent komen complexen voor waarbij  $H_2O$  als bijkomend ligand optreedt

### 3.3. Liganden met meerdere bindingsplaatsen

- Bidentaat liganden zijn verbindingen waarin op twee verschillende plaatsen een vrij elektronenpaar beschikbaar is voor complexvorming.

Vb. ethyleendiamine, een molecule waarbij op ieder N-atoom een vrij elektroenpaar beschikbaar is of oxaalzuur

- Beide complexvormers kunnen met één metaalion ringvormige complexen aangaan = chelatatie  
⇒ liganden ~ chelaatvormers



- Polynucleaire complexen (polydentaat liganden): bidentaat liganden vormen complexen met twee dezelfde of twee verschillende metaalionen  
Vb. EDTA, ethyleendiamine tetra-azijnzuur ~ 4-waardig zuur H<sub>4</sub>Y, beschikt over twee vrije elektronenparen op de 2 N-atomen, maar kan ook bindingen aangaan met elk van zijn carboxylaten functies

### 3.4. Factoren die de stabiliteit van een complex beïnvloeden

- De stabiliteitsconstante van een complexvormingsevenwicht in direct verband met de thermodynamische grootte  $\Delta G^\circ$  (verandering in Gibbs vrije energie onder standaard omstandigheden (oplossing die 1 mol van het complex ML bevat en de oplossing waarin 1 mol M en 1 mol L in ongebonden toestand voorkomen))

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{st} = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

- Verandering in Gibbs vrije energie     $\Delta G^\circ < 0$   
⇒ te meten via bepaling van  $K_{st}$
- Enthalpie verandering     $\Delta H^\circ < 0$   
⇒ te meten via calorimetrische metingen
- Entropie verandering     $\Delta S^\circ > 0$   
⇒ nauwkeurige metingen

Complexvormingsreactie		$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$	$T \cdot \Delta S^\circ$	
1	$\text{Be}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{BeF}^+$	-6.7	-0.4	+6.3	Entropisch bepaalde complexen
2	$\text{Al}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}^{2+}$	-8.4	+1.1	+9.5	
3	$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}^+$	-9.2	-5.5	+3.7	
4	$\text{Hg}^{2+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}^+$	-12.3	-10.2	+2.1	Enthalpisch bepaalde complexen
5	$\text{Hg}^{2+} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}^+$	-17.5	-18.0	-0.5	

- Verklaring voor  $\Delta S^\circ$ 
  - Bij daling van aantal deeltjes in het systeem ⇒ daling van de entropie
  - Vrije metaalionen/liganden in oplossing
    - Rangschikking van watermoleculen (geen translatievrijheid)  
⇒ lage entropie
    - Bij complexvorming ⇒ daling van vrije ladingen (M/L)  
⇒ watermoleculen krijgen translatievrijheid terug ⇒ meer wanorde  
⇒ entropie-stijging mogelijk

- Vb. Be, F: kleine ionen → hogere ladingsdichtheid  
→ groot entropie-effect bij solvatatie wijziging  
⇒  $\Delta S^\circ > 0$
- Hg, I: grote ionen → lagere ladingsdichtheid  
→ kleiner entropie-effect bij solvatatie wijziging  
⇒  $\Delta S^\circ < 0$
- Entropie daalt ten gevolge van complexvorming (#deeltjes daalt)
  - Verklaring voor  $\Delta H^\circ$ 
    - Complexvorming is steeds exotherm:  $\Delta H^\circ < 0$ 

Vb. Be, F: kleine ionen → solvatatiemoleculen rond  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  nemen veel energie op  
⇒  $|\Delta H^\circ|$  wordt kleiner

Hg, I: grote ionen → solvatatiemoleculen rond  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{I}^-$  nemen weinig energie op  
⇒  $|\Delta H^\circ|$  blijft groot

## 4. HOOFDSTUK 4: NEERSLAGEN

### 4.1. Oplosbare en weinig oplosbare zouten

#### 4.1.1. De verzadigingsconcentratie van NaCl en AgCl

- NaCl in water is oplosbaar. Voeg hier  $\text{AgNO}_3$  aan toe en er vormt zich een neerslag AgCl (=onoplosbaar)
- Blijf je NaCl toevoegen, gaat het uiteindelijk niet meer oplossen in water, het is een verzadigde oplossing. (opgeloste fractie van het zout en zout in vaste vorm)
- De neerslag van AgCl is ook een verzadigde oplossing, dit gebeurt gewoon veel sneller dan bij NaCl.

#### 4.1.2. Het oplosbaarheidsproduct van een zout

- Algemeen zout  $\text{A}_a\text{B}_b$
- In de oplossing dissociatie-evenwicht tussen de opgeloste vorm van het zout en zijn ionen:  $\text{A}_a\text{B}_b(\text{aq}) \rightleftharpoons a\text{A}(\text{aq}) + b\text{B}(\text{aq})$   

$$\Rightarrow K = \frac{a_{\text{A}}^a \cdot a_{\text{B}}^b}{a_{\text{A}_a\text{B}_b}}$$
- Contact tussen vaste fase en verzadigde oplossing is er een dynamisch effect: even veel zout gaat in oplossing als er dissocieert:  $\text{A}_a\text{B}_b(\text{s}) \rightleftharpoons \text{A}_a\text{B}_b(\text{aq})$   

$$\Rightarrow \mu_{\text{A}_a\text{B}_b(\text{s})} = \mu_{\text{A}_a\text{B}_b(\text{aq})} \text{ (met } \mu = \text{chemische potentiaal)}$$
- bij bepaalde T is  $\mu$  een cte en hangt die alleen af van de vaste vorm van het zout. De chemische potentiaal in opgeloste vorm wordt bepaald door zijn activiteit  

$$\Rightarrow cte = \mu_{\text{A}_a\text{B}_b(\text{s})} = \mu_{\text{A}_a\text{B}_b(\text{aq})} = \mu_{\text{A}_a\text{B}_b(\text{aq})}^\circ + RT \ln a_{\text{A}_a\text{B}_b(\text{aq})}$$
- Hieruit volgt dat de evenwichtsconcentratie aan opgelost zout constant moet zijn:  $a_{\text{A}_a\text{B}_b(\text{aq})} = cte$
- Zo vinden we het oplosbaarheidsproduct  $K_{s,a}$  van zout  $\text{A}_a\text{B}_b$  die aangeeft hoe in een verzadigde oplossing de activiteiten van de ionen van de aanwezige neerslag zich tot elkaar verhouden:  

$$\Rightarrow K_{s,a} = K \cdot a_{\text{A}_a\text{B}_b(\text{aq})} = a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b (= [\text{A}]^a [\text{B}]^b \text{ bij sterk verdunde oplossingen})$$

#### 4.1.3. Het ionenproduct van een zout

- In een niet verzadigde oplossing van een zout wordt het product van de concentraties van ionen, elk verheven tot de machten aangegeven door hun voorgetallen in het dissociatie-evenwicht, het ionenproduct Q genoemd.  

$$\Rightarrow Q = a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b \text{ vb. } \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \Rightarrow Q = [\text{Na}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$$
- In evenwichtsomstandigheden zal Q stijgen tot het  $K_{s,a}$  bereikt, maar Q zal nooit groter worden dan  $K_{s,a}$

#### 4.1.4. Oververzadigde oplossingen

- Als het ionenproduct Q toch groter is dan  $K_{s,a}$  is de oplossing niet in thermodynamisch evenwicht, je kan hier de gelijkheid van chemische potentialen niet toepassen.
- Dit kan gebeuren wanneer het uitkristalliseren van een zout bemoeilijkt wordt door kinetische of andere redenen.

#### 4.1.5. Voorspellen van het optreden van neerslagen

- Onverzadigde oplossing:  $Q < K_{s,a} \Rightarrow$  oplossing
- Verzadigde oplossing:  $Q = K_{s,a} \Rightarrow$  oplossing in evenwicht
- Oververzadigde oplossing  $Q > K_{s,a} \Rightarrow$  neerslag

#### 4.2. De molaire oplosbaarheid van weinig oplosbare zouten

- 'Onoplosbare' zouten lossen toch een beetje op = weinig oplosbaar zout
- Stel nu het totaal aantal mol/L van een zout  $A_aB_b$  dat in een verzadigde oplossing is, voor als  $S$ . uit het dissociatie-evenwicht  $A_aB_b(aq) \rightleftharpoons aA(aq) + bB(aq)$  volgt dan dat bij benadering:  
 $\Rightarrow [A] = a.S$  en  $[B] = b.S$  (waarbij het evenwicht van de reactie naar rechts ligt)  
 $\Rightarrow K_{s,a} = [A]^a[B]^b = (aS)^a(bS)^b = a^a b^b \cdot S^{a+b}$
- Hieruit vinden we de molaire oplosbaarheid van het weinig oplosbare zout  

$$A_aB_b: S = \sqrt[a+b]{\frac{K_{s,a}}{a^a b^b}}$$

#### 4.3. Factoren die de oplosbaarheid beïnvloeden

##### 4.3.1. Het gemeenschappelijk ion effect

- Als je aan een onverzadigde  $AgCl$ -oplossing  $NaCl$  toevoegt, dan overschrijdt het ionenproduct  $[Ag][Cl]$  het oplosbaarheidsproduct  $K_{s,a}(AgCl)$  en zal  $AgCl$  neerslaan tot  $Q$  terug gelijk is aan  $K_{s,a}$ .  $S(AgCl)$  wordt dus in een negatieve manier beïnvloed.
- Bij evenwicht is  $[Ag^+] = [Cl^-]$ . Als je de concentratie van  $Cl^-$  ionen in de oplossing nu verhoogt door een veel hogere concentratie  $NaCl$  toe te voegen, is bij benadering  $[Cl^-] = S(AgCl) + C_{NaCl} \approx C_{NaCl}$ . Bij evenwicht geldt dan:  
 $K_{s,a} = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+] \cdot C_{NaCl} = S_{AgCl} \cdot (S_{AgCl} + C_{NaCl}) \approx S_{AgCl} \cdot C_{NaCl}$   
 Hieruit kan je  $S_{AgCl}$  berekenen.
- In het algemeen kan je de oplosbaarheid  $S$  van een weinig oplosbare verbinding  $A_aB_b$  na toevoegen van een gemeenschappelijk ion  $B$  met  $C_B$   
 $\Rightarrow K_{s,a} = [A]^a[B]^b = (aS)^a(bS+C_B)^b = (aS)^a(C_B)^b \Leftrightarrow S = \sqrt[a]{\frac{K_{s,a}}{a^a C_B^b}}$

##### 4.3.2. Het zout-effect

- Enkel in een verdunde oplossing is de activiteit van een species gelijk aan zijn evenwichtsconcentratie. Wanneer dit niet een geval is, vb. bij een geconcentreerde elektrolytoplossing, zijn de activiteiten van een species altijd kleiner dan hun concentraties:  $a_x = \gamma_x \cdot [X]$  met  $\gamma_x$  kleiner of gelijk aan 1.
- $\gamma_x$  = activiteitscoëfficiënt geeft aan welke fractie van de aanwezige ionen effectief actief zijn.
- In een sterk geconcentreerde oplossing wordt een deel van de aanwezige ionen afgeschermd van de rest, dit deel doet niet mee met de precipitatiereactie  $aA(aq) + bB(aq) \rightleftharpoons A_aB_b(s)$ , hierdoor kan een groot deel van de ionen die gesolvateerd werden in oplossing blijven.
- Het systeem gedraagt zich dus alsof het effectief oplosbaarheidsproduct van de weinig oplosbare ionen verbinding groter is dan de getabelleerde, thermodynamische waarde.
- Dit is het zout-effect.

##### 4.3.3. Invloed van de pH

- De oplosbaarheid van een zout kan positief beïnvloed worden door de pH van een oplossing wanneer een of beide ionen van het zout in belangrijke mate met  $H_3O^+$  of  $OH^-$  ionen kan wegreageren, zodanig dat de evenwichtsconcentratie van die ionen verlaagd wordt.

- Dit gebeurt wanneer de weinig oplosbare binding een zout vaneen zwakke base en/of zwak zuur is.
- Vb.  $\text{YF}_3$ . Wanneer een verzadigde oplossing van  $\text{HCl}$  wordt toegevoegd, zal een deel van de  $\text{F}^-$  ionen worden omgezet in  $\text{HF}$ .
- $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$        $\text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$
- $[\text{F}^-]' = [\text{F}^-] + [\text{HF}]$  is de conditionele fluoride concentratie, groter dan de werkelijke:  $[\text{F}^-]' = [\text{F}^-]/\alpha_1$ , als  $\alpha_1 < 1$  dan zal  $Q = [\text{Y}^{3+}][\text{F}^-]^3$  dalen

⇒ Conditionele oplosbaarheidsproduct

$$K'_{s,a} = [\text{Y}^{3+}][\text{F}^-]'^3 = \frac{[\text{Y}^{3+}][\text{F}^-]^3}{\alpha_1^3} = \frac{K_{s,a}}{\alpha_1^3}$$

#### 4.3.4. Invloed van complexvorming

- Gelijkaardig aan de pH
  - Wanneer 1 van de ionen van het zout betrokken raakt in een complexvormingsevenwicht, stijgt de oplosbaarheid.
  - Complexering van  $\text{Ag}$  met  $\text{NH}_3$ :  $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  met  $K_{st}$   
Door de vorming van zeer stabiele complexen ligt het evenwicht naar rechts en daalt bij toevoegen van  $\text{NH}_3$  de  $\text{C}_{\text{Ag}^+}$  sterk. Voor  $Q$   $K_{s,a}$  bereikt kunnen er meer  $\text{AgCl}$  in oplossing gaan.
- ⇒  $K'_{s,AaBb} = [\text{A}]'^a[\text{B}]'^b = \frac{K_{s,AaBb}}{\alpha_{A,1}^a \alpha_{B,1}^b}$  met  $\alpha_{A,1}$   $\alpha_{B,1}$  zijcoëfficiënten van de ionen A en B voor complexvorming

#### 4.4. Factoren die het oplosbaarheidsproduct bepalen

##### 4.4.1. Vergelijking van de oplosbaarheid van natrium- en zilverhalogeniden

Zout	S(mol/kg)	zout	S(mol/kg)
NaF	0.987	AgF	13.97
NaCl	6.14	AgCl	$1.3 \cdot 10^{-5}$
NaBr	9.19	AgBr	$7.2 \cdot 10^{-7}$
NaI	12.26	AgI	$1.1 \cdot 10^{-8}$

stijging van  $\text{F}^- \rightarrow \text{I}^-$

daling van  $\text{F}^- \rightarrow \text{I}^-$

##### 4.4.2. Opdeling van het neerslagevenwicht

- Beschouw een chemisch evenwicht tussen een neerslag van een zout  $\text{MX}$  en de gesolvateerde ionen  $\text{M}^+$  en  $\text{X}^-$  in oplossing:  
 $\text{MX}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$
- $K$  wordt dan bepaald door het verschil in Gibbs vrije energie tussen beide toestanden  
⇒  $\Delta G^\circ = -R.T.\ln K$  en  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$
- Je kan de waarden van de oplosbaarheidsproducten in verband brengen met deze thermodynamische waarden.
  - Sublimeren van  $\text{MX}$ :  $\text{MX}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^+(\text{g}) + \text{X}^-(\text{g})$   
Een vaste stof scheidt in 2 ionen die in gasfase zijn. De  $\Delta H^\circ$  en  $T\Delta S^\circ$ -waarden zullen ons iets vertellen over de roosterenergie- en ordening.
  - Solvateren van de ionen:  $\text{M}^+(\text{g}) + \text{X}^-(\text{g}) \rightleftharpoons \text{M}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$   
De ionen gaan van een geïsoleerde gastoestand naar een opgeloste toestand. De  $\Delta H^\circ$  en  $T\Delta S^\circ$ -waarden zullen ons iets vertellen over de thermodynamische implicaties.



- Door de som van de  $\Delta H^\circ$  en  $T\Delta S^\circ$ - waarden levert de verandering in standaardenthalpie- en entropie tijdens het oplossen van 1 MX in water

#### 4.4.3. Entropische verschillen: $T\Delta S^\circ$ (kJ/mol)

-	Zout	(a)	(b)	(a+b)		zout	(a)	(b)	(a+b)
	NaF	+70	-72	-2	minder sterke ↓ solvatatie	AgF	+68	-74	-6
	NaCl	+68	-55	+13		AgCl	+67	-57	+10
	NaBr	+67	-51	+16		AgBr	+67	-52	+15
	NaI	+67	-44	+23		AgI	+66	-46	+20
		wanorde stijgt					wanorde stijgt		
		geen groot verschil tussen Na en Ag zouten							

In (a) neemt de wanorde toe, in (b) neemt ze weer af

#### 4.4.4. Enthalpische verschillen: $\Delta H^\circ$ (kJ/mol)

-	Zout	(a)	(b)	(a+b)	zout	(a)	(b)	(a+b)
	NaF	+919,7	-918,8	+0,4	AgF	+966	-986	-20
	NaCl	+787	-783	+4,0	AgCl	+917	-851	+66
	NaBr	+752	-753	-1	AgBr	+905	-820	+85
	NaI	+703	-711	-8	AgI	+891	-778	+113
	verdampingswarmte daalt sterk				verdampingswaarde daalt matig			
	aanzienlijk verschil tussen Na en Ag zouten tgv verdampingswarmte							

- Je ziet voor Na dat de energie nodig om te verdampen bijna volledig wordt teruggewonnen bij het oplossen.
- Bij Ag heb je meer energie nodig om ze te verdampen dan je krijgt bij het oplossen. Dit kan zijn omdat de Van Der Waals krachten bij Ag in reactie (a) groter zijn dan die bij Na.
  - ⇒ Na-zouten: oplossen is zowel enthalpisch als entropisch gunstiger van F naar I. dit verklaart toename in oplosbaarheid.
  - ⇒ Ag-zouten: entropisch gezien is dit hetzelfde als bij Na, maar enthalpisch is er meer energie nodig van F naar I. Dit is waarom de oplosbaarheid afneemt richting I.

## 5. HOOFDSTUK 5: ELEKTROCHEMIE

### 5.1. Inleiding

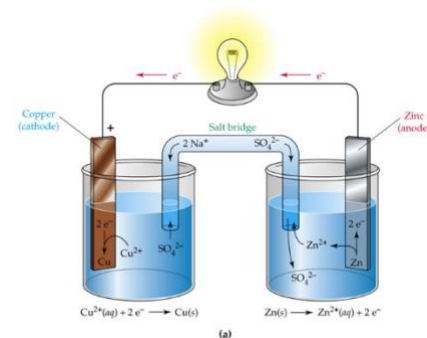
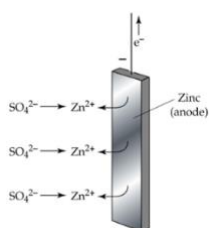
#### 5.1.1. Elektrische eenheden

- Ampère: de constante elektrische stroom wanneer geleid door 2 evenwijdige, oneindig lange geleiders, op een afstand van 1 m van elkaar, die aanleiding geeft tot een kracht van  $2 \cdot 10^{-7}$  N per meter geleider
- Coulomb: hoeveelheid lading die door een stroom van 1 A in 1 s verplaatst wordt,  $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$
- Lading van 1 mol elektronen: lading van 1 elektron =  $e = 1,60317733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ 
  - ⇒ 1 mol elektronen =  $N_A$  elektronen
  - ⇒ 1 Faraday =  $1F = N_A \cdot e = 96485 \text{ C} \Rightarrow 1F \approx 96500 \text{ C/mol}$
- Definitie van de Volt (V): spanningsverschil  $U$  dat een lading  $q$  van 1 C een potentiële energie van 1 J levert
  - $1 \text{ J} = 1 \text{ C} \cdot 1 \text{ V} \rightarrow 1 \text{ V} = 1 \text{ J}/1 \text{ C} = 1 (\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2) / (1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}) = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-3}$
  - = potentiële energie per eenheid van lading
  - lading van 1C op plaats met potentiaal van 1V = lading heeft een potentiële energie van 1J
  - ⇒ arbeid  $A$  nodig om lading  $q$  op een potentiaal  $U$  te brengen:
    - $A = U \cdot q$
- Definitie van de Watt (W): hoeveelheid arbeid  $A$  per tijdseenheid geleverd door een (elektrisch) systeem  $P = A/t$ 
  - $1 \text{ J} = 1 \text{ W} \cdot 1 \text{ s} \rightarrow 1 \text{ W} = 1 \text{ J}/1 \text{ s} = 1 (\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2) / (1 \text{ s}) = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$
  - = vermogen geleverd door een elektrische stroom van 1 A, tussen twee punten met een spanningsverschil van 1 V
  - ⇒  $1 \text{ W} = 1 \text{ V} \cdot 1 \text{ A}$   $P = U \cdot I$
  - ⇒  $1 \text{ J} = 1 \text{ V} \cdot 1 \text{ C}$   $A = U \cdot q$

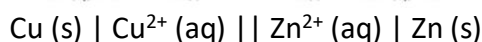
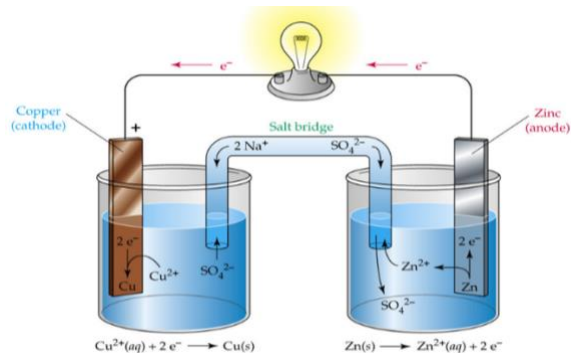
### 5.2. Elektrodepotentialen

#### 5.2.1. Zn metaal in $\text{CuSO}_4$ -oplossing

- Bedekken van een metaal met een donkere, metallische Cu laag
- $\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{Cu (s)}$  (=spontane reactie)
- Zn (s) = elektron-donor: reduceert  $\text{Cu}^{2+}$  = reductans, wordt geoxideerd tot  $\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$ 
  - ⇒ Oxidatieve half-reactie:  $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^-$
  - ⇒ Anode = oxidatie: er 'verschijnen'  $\text{Zn}^{2+}$ , anode lijkt positief, er komen anionen op af ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
  - ⇒ = oorsprong van  $\text{e}^-$ , is de negatieve elektrode (stroming  $\text{e}^-$  van – naar +)
- $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$  = elektron-acceptor: oxideert Zn = oxidans, wordt gereduceerd tot Cu (s)
  - ⇒ Reductieve half-reactie:  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu (s)}$
  - ⇒ Kathode = reductie: er 'verdwijnen'  $\text{Cu}^{2+}$ -ionen, kathode lijkt negatief, er komen kationen op af ( $\text{Na}^+$ )
  - ⇒ = bestemming van de  $\text{e}^-$ , is de positieve elektrode
- Zoutbrug: verzadigde oplossing van een zout
  - ⇒ Pos. En neg.-ionen naar de halfcellen laten vloeien als ladingscompensatie



### 5.2.2. Galvanische cellen: de Daniell-cel



### 5.2.3. Halfcelnotatie

- $\text{M (s)} \mid \text{M}^{z+} \text{ (aq)}$  of  $\text{M}^{z+} \text{ (aq)} \mid \text{M (s)}$
- $\text{M}^{z+} \text{ (oplossing)} + z \text{ e}^- \text{ (metaal)} \rightleftharpoons \text{M (metaal)}$
- Vb.  $\text{Cu(s)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}\text{(aq)} + 2 \text{Cl}^-\text{(aq)}$  :  $\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}^{2+}\text{(aq)} \parallel \text{Cl}^-\text{(aq)} \mid \text{Cl}_2\text{(g)} \mid \text{C(s)}$

## 5.3. Celpotentialen en verandering in vrije energie

### 5.3.1. Potentiaal van de oplossing

- Zoutbrug in galvanische cel: zorgt voor elektrische neutraliteit, brengt elektrische potentiaal van beide oplossingen op hetzelfde niveau
- elektronenstroom van anode naar cathode:
- potentiaalverschil tussen beide elektroden = EMK
  - ⇒ anode: hogere potentiële energie
  - ⇒ kathode: lagere potentiële energie
  - ⇒ gemeten adhv voltmeter in Daniell cel:  $E_{\text{cel}} = 1,10 \text{ V}$

### 5.3.2. Elektromotorische kracht

- potentiaalverschil tussen beide elektroden = EMK

### 5.3.3. Verandering in vrije energie

- Arbeid geleverd door 1 C, 1 e<sup>-</sup>, 1 mol e<sup>-</sup>:  $U = 0\text{V} - (-1\text{V}) = 1\text{V}$ 
  - ⇒  $A = q \cdot U = (-e) \cdot (+1\text{V}) = -1 \text{ eV} = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
  - ⇒  $U = E_{\text{cel}}$
  - ⇒  $A = q \cdot U = (-N_A e) \cdot E_{\text{cel}} = -F \cdot E_{\text{cel}}$
- Arbeid geleverd door z mol e<sup>-</sup>:  $A = q \cdot U = -zFE_{\text{cel}}$  (van anode naar kathode, A is negatief want er gaat energie uit systeem naar e<sup>-</sup>)
- Arbeid geleverd door systeem: terwijl het spontaan naar chemisch evenwicht streeft:  $\Delta G < 0$ 
  - ⇒  $\Delta G = A = -zFE_{\text{cel}}$
- Arbeid geleverd door de Daniell-cel:  $\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} + \text{Cu (s)}$ 
  - ⇒  $\Delta G = -2FE_{\text{cel}}$  (2 e<sup>-</sup> verplaatsen => z = 2)
- Reagerend systeem:  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightarrow c \text{ C} + d \text{ D}$  (redoxreactie)
  - ⇒  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$  met  $Q = \frac{\text{activiteiten reactieproducten}}{\text{activiteiten reagentia}} = \frac{a_{\text{C}}^c \cdot a_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a \cdot a_{\text{B}}^b}$
  - ⇒ Daniell-cel:  $\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} + \text{Cu (s)}$
  - ⇒  $Q = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{Zn}}} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$

### 5.3.4. Vergelijking van Nernst

- Algemene redoxreactie in galvanische cel:  $A_{ox} + B_{red} \rightarrow A_{red} + B_{ox}$
- kathode :  $A_{ox} + z e^- \rightarrow A_{red}$
- anode :  $B_{red} \rightarrow B_{ox} + z e^-$
- $$\Rightarrow E_{cel} \Rightarrow Q = \frac{a_{A_{red}} \cdot a_{B_{ox}}}{a_{A_{ox}} \cdot a_{B_{red}}}$$
- Verband tussen  $E_{cel}$  en  $\Delta G$  :  

$$-zFE_{cel} = \Delta G^0 + RT \ln Q = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{A_{red}} \cdot a_{B_{ox}}}{a_{A_{ox}} \cdot a_{B_{red}}}$$

$$\Rightarrow E_{cel} = -\frac{\Delta G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A_{red}} \cdot a_{B_{ox}}}{a_{A_{ox}} \cdot a_{B_{red}}}$$

$$\Rightarrow E_{cel} = E_{cel}^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \text{ met } E_{cel}^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} = \text{vergelijking van Nernst}$$
- $R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $T = 298,15 \text{ K}$ ;  $F = 96485 \text{ C}$

### 5.3.5. Conventies bij de vergelijking van Nernst

- Conventionele schrijfwijze (25° C):  

$$\Rightarrow E_{cel} = E_{cel}^0 - \frac{0,0592 \text{ V}}{z} \log \frac{\text{activiteiten reactieproducten}}{\text{activiteiten reagentia}}$$
- logaritmische term wordt steeds van  $E_{cel}^0$  afgetrokken
- Q: teller = activiteiten van ionen in rechter lid
- Q: noemer = activiteiten van ionen in linker lid

## 5.4. Standaard reductiepotentialen

### 5.4.1. Standaard EMK

- $EMK = E_{cel}^0 = \frac{RT}{zF} \ln K$ , dit is de potentiaal die gemeten wordt wanneer de activiteiten in het betrokken redoxsysteem 1 zijn; wanneer ze zich in hun standaardtoestand bevinden. Dit is bij evenwicht waarbij  $Q = K = \frac{[A_{red}][B_{ox}]}{[A_{ox}][B_{red}]}$
- Toepassing;  $A_{ox} + B_{red} \rightleftharpoons A_{red} + B_{ox}$
- $$E_{cel} = -\frac{\Delta G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A_{red}} \cdot a_{B_{ox}}}{a_{A_{ox}} \cdot a_{B_{red}}} \text{ met } -\frac{\Delta G^0}{zF} = E_{cel}^0$$

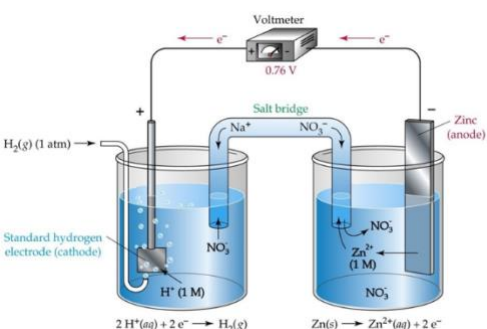
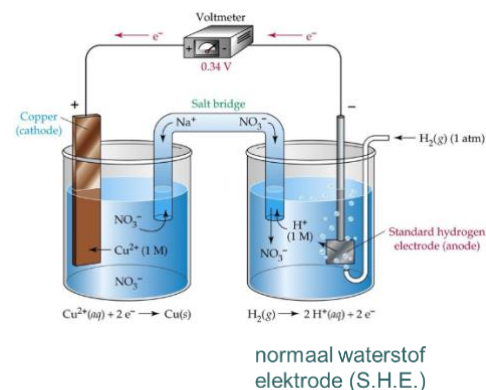
<u>Algemene omstandigheden</u>	<u>Standaard omstandigheden</u>	<u>Evenwicht</u>
$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$ systeem reageert spontaan tracht evenwicht te bereiken $\Delta G < 0$ , komt dicht bij 0	$\Delta G = \Delta G^0$ systeem reageert spontaan tracht evenwicht te bereiken $\Delta G < 0$ , komt dicht bij 0	$\Delta G = 0$ systeem in dynamisch evenwicht
$E_{cel} = E_{cel}^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$ cel genereert spanning $E_{cel} > 0$ , daalt geleidelijk	$E_{cel} = E_{cel}^0$ cel genereert spanning $E_{cel} > 0$ , daalt geleidelijk	$E_{cel} = 0$ cel genereert geen spanning meer

### 5.4.2. Standaard reductiepotentialen

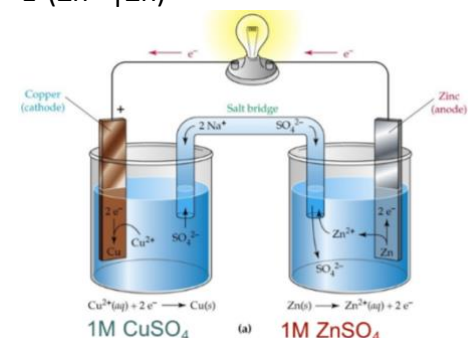
- $E_{cel}^0 = E_{kathode}^0 - E_{anode}^0$
- Bij spontane reacties:  $E_{kathode}^0 > E_{anode}^0$

### 5.4.3. De normaal waterstof elektrode

- Dit is nodig om de  $E^\circ_{\text{cel}}$  van een halfcel te vinden, aangezien je alleen het verschil kan meten, daarom hebben ze ervoor gekozen om voor de halfcel:  $\text{H}^+(\text{aq}, 1 \text{ M}) \mid \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) \mid \text{Pt}(\text{s})$  te stellen dat  $\Rightarrow E^\circ_{\text{SHE}} = 0,00 \text{ V}$ , hierdoor kan je de  $E^\circ_{\text{cel}}$  van andere halfcellen vinden.



- **Vb. 1:**  $E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{kathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}) - E^\circ(\text{H}^+ \mid \text{H}_2)$   
 $\Rightarrow E^\circ(\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}) = E^\circ_{\text{cel}} + E^\circ(\text{H}^+ \mid \text{H}_2)$   
 $= 0,34 \text{ V} + 0,00 \text{ V} = 0,34 \text{ V}$ 
  - **Vb. 2:**  $E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{kathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = E^\circ(\text{H}^+ \mid \text{H}_2) - E^\circ(\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn})$   
 $\Rightarrow E^\circ(\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}) = E^\circ(\text{H}^+ \mid \text{H}_2) - E^\circ_{\text{cel}}$   
 $= 0,00 \text{ V} - 0,76 \text{ V} = -0,76 \text{ V}$ 
    - **Vb. 1+2:**  $E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{kathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn})$   
 $= 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$



- Tabel zie cursus p.5.27 indien die gekend moet zijn

Positieve tot sterk positieve reductiepotentialen

- $E^\circ(\text{F}_2 \mid \text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Sn}^{4+} \mid \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$

Cl<sub>2</sub> kan F<sup>-</sup> niet oxideren tot F<sub>2</sub>  
Cl<sub>2</sub> kan alle onderstaande gereduceerde species oxideren

Negatieve tot sterk negatieve reductiepotentialen

- $E^\circ(\text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Fe}^{2+} \mid \text{Fe}) = -0,45 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Na}^+ \mid \text{Na}) = -2,71 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Li}^+ \mid \text{Li}) = -3,04 \text{ V}$

Na kan alle bovenstaande geoxideerde species reduceren  
Na kan Li<sup>+</sup> niet reduceren tot Li

### 5.4.4. Voorspelling van de zin van een redoxreactie

- We nemen als vb. de reactie waarbij  $\text{Ag}^+(\text{aq}) \text{ Zn}(\text{s})$  kan oxideren:  
 $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$   
 $\Rightarrow \text{Zn}(\text{s}) \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) \mid \text{Ag}(\text{s})$ 
  - Voor een spontane reactie geldt:  $\Delta G^\circ < 0 \rightarrow E^\circ_{\text{cel}} > 0 \rightarrow E^\circ_{\text{kathode}} > E^\circ_{\text{anode}}$
  - 1<sup>e</sup> halfreactie:  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) \quad 0,80 \text{ V}$
  - 2<sup>e</sup> halfreactie:  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s}) \quad -0,76 \text{ V}$   
 $\Rightarrow$  Conclusie: kathode-reactie:  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$   
anode-reactie:  $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$   
 $\Rightarrow E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ(\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}) - E^\circ(\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}) = 0,80 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = +1,56 \text{ V}$   
 $\Rightarrow$  Aangezien dat  $E^\circ_{\text{cel}}$  positief is, is  $\Delta G^\circ$  negatief en zal de reactie spontaan verlopen
- Indien je de vraag krijgt, 'is (1) in staat (2) te oxideren?', dan moet (1) de kathode zijn en (2) de anode!!

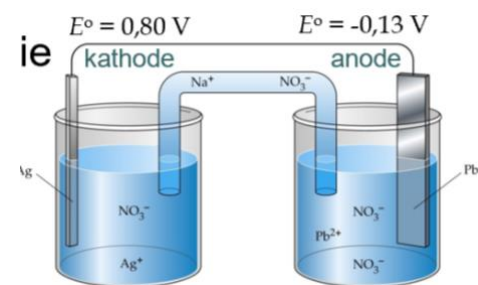
#### 5.4.5. Invloed van de concentratie op de EMK

- Vb.  $\text{Pb} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ag}$
- Standaard EMK  $E^\circ_{\text{cel}} = 0,93 \text{ V}$
- Wanneer niet in standaard omstandigheden

$$\Rightarrow E_{\text{cel}} = -\frac{\Delta G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{Ag}}^2}{a_{\text{Pb}} \cdot a_{\text{Ag}^+}^2}$$

$$\approx 0,93 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

- $[\text{Ag}^+] = 10 \text{ M}$ ;  $[\text{Pb}^{2+}] = 1 \text{ M}$   
 $\Rightarrow E_{\text{cel}} = 0,93 \text{ V} - \frac{1}{2} 0,0592 \text{ V} \cdot \log(1/10^2) = 0,99 \text{ V}$
- $[\text{Ag}^+] = 1 \text{ M}$ ;  $[\text{Pb}^{2+}] = 10 \text{ M}$   
 $\Rightarrow E_{\text{cel}} = 0,93 \text{ V} - \frac{1}{2} 0,0592 \text{ V} \cdot \log(10/1^2) = 0,90 \text{ V}$



#### 5.4.6. Soorten elektroden en hun half-cel potentialen

- **Metaal/metaal-ion elektrode**  
 $\text{M}^{z+}(\text{aq}) + z \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{s})$   
 vb.  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$   
 $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$   
 $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{M}^{z+}}}$
- **Inert metaal/gas/ion elektrode**  
 $\text{G}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{G}_2(\text{g})$   
 vb.  $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$   
 $E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{G}_2}^{1/2}}{a_{\text{G}^+}}$
- **Inert metaal/gas/ion elektrode**  
 $\frac{1}{2} \text{G}_2(\text{g}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{G}^-(\text{aq})$   
 vb.  $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-(\text{aq})$   
 $E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{G}^-}}{p_{\text{G}_2}^{1/2}}$
- **Metaal/metaal-ion elektrode**  
 $\text{M}^{z+}(\text{aq}) + z \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{s})$   
 vb.  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$   
 $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$   
 $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{M}^{z+}}}$
- **Metaal/weinig oplosbaar zout/ion elektrode**  
 $\text{MX}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{s}) + \text{X}^-(\text{aq})$   
 vb.  $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$   
 $E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{X}^-}$
- **Redox elektrode**  
 $\text{M}^{z+}(\text{s}) + (z-x)\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}^{x+}(\text{aq})$   
 vb.  $\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$   
 $E = E^\circ - \frac{RT}{(z-x)F} \ln \frac{a_{\text{M}^{x+}}}{a_{\text{M}^{z+}}}$

### 5.5. Elektrochemische pH bepalingen

#### 5.5.1. pH-metingen

- Cel:  $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) | \text{H}^+(\text{aq}, ? \text{ M}) || \text{M}^{z+}(\text{aq}) | \text{M}(\text{s})$
- Celpotentiaal  $E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^0 - \frac{0,0592 \text{ V}}{2z} \log \frac{[\text{H}^+]^{2z}}{p_{\text{H}_2}^z \cdot [\text{M}^{z+}]^2}$   
 $\Rightarrow E_{\text{cel}} = [E^\circ(\text{M}^{z+} | \text{M}) - E^\circ(\text{H}^+ | \text{H}_2)] - \frac{0,0592 \text{ V}}{2z} \log \frac{[\text{H}^+]^{2z}}{p_{\text{H}_2}^z [\text{M}^{z+}]^2}$   
 $\Rightarrow E_{\text{cel}} = \left( E^\circ(\text{M}^{z+} | \text{M}) + \frac{0,0592 \text{ V}}{2z} \log [\text{M}^{z+}]^2 \right) - \frac{0,0592 \text{ V}}{2z} \log [\text{H}^+]^{2z}$   
 $\Rightarrow E_{\text{cel}} = E(\text{M}^{z+} | \text{M}) - (0,0592 \text{ V}) \log [\text{H}^+]$   
 $\Rightarrow \text{pH} = \frac{E_{\text{cel}} - E(\text{M}^{z+} | \text{M})}{0,0592 \text{ V}}$



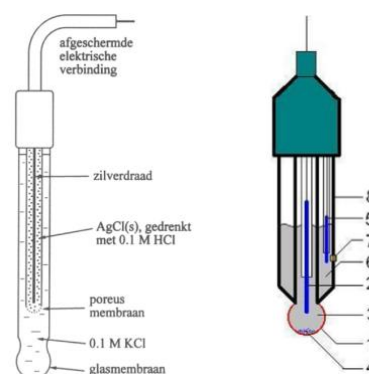
### 5.5.2. De calomelelektrode

- Populaire referentiekathode = de calomel-elektrode
- Halfreactie:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Hg} (\text{l}) + 2 \text{Cl}^- (\text{aq})$ 
  - ⇒  $\text{Hg} (\text{l})$  = elektrisch contact
  - ⇒  $E^\circ (\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}) = 0,27 \text{ V}$
- In combinatie met waterstof-elektrode:
  - ⇒  $\text{Pt} (\text{s}) | \text{H}_2 (\text{g}, 1 \text{ atm}) | \text{H}^+ (\text{aq}, ? \text{ M}) || \text{Cl}^- (\text{aq}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) | \text{Hg} (\text{l})$
  - ⇒  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{Cl}^- (\text{aq}) + 2 \text{Hg} (\text{l})$
  - ⇒ EMK: 
$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

$$= [E^\circ (\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}) - 0] - (0,0592 \text{ V}) \log [\text{Cl}^-] - (0,0592 \text{ V}) \log [\text{H}^+] \\ = E^\circ + (0,0592 \text{ V}) \text{ pH}$$

### 5.5.3. De glaselektrode

- Waterstof-elektrode: moeilijk te hanteren ( $\text{H}_2$ ), equivalente elektrode in courante pH meters
- Glas-elektrode:
  - ⇒ halfcel:  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^- (\text{aq}, 0,1 \text{ M})$
  - ⇒  $\text{Ag} (\text{s}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl} (\text{s}) + \text{e}^-$
- ⇒  $E^\circ = -0,22 \text{ V}$
- Adsorptie van  $\text{H}^+$  aan buitenkant van zeer dunne glaswand  
→ beïnvloedt potentialen binnenin



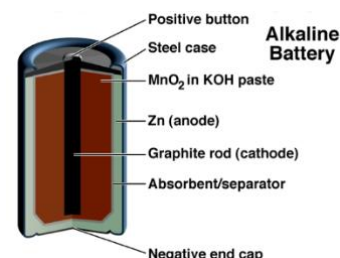
## 5.6. Batterijen

### 5.6.1. Het Leclanché-element

- "Droge" batterij: elektrolieten + geleermiddel
- Gepatenteerd door G. Leclanché (1866)
- 1,5 V (daalt tot ca 0,8 V tijdens gebruik)
- Anode: Zn-omhulsel, in contact met  $\text{ZnCl}_2$ -pasta
- Kathode: C-staaf, omringd door  $\text{MnO}_2$  + roet (C)
- Redox-reactie:
  - ⇒ anode:  $\text{Zn} (\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
  - ⇒ kathode:  $2 \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + 2 \text{MnO}_2 (\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{NH}_3 (\text{aq})$

### 5.6.2. De alkalische droge batterij

- $\text{NH}_4\text{Cl}$  (elektroliet) vervangen door NaOH of KOH
- $\text{NH}_4\text{Cl}$  = licht zuur → bevordert Zn-corrosie
- Anode: Zn binnen in stalen omhulsel
- Kathode: C-staaf, omringd door  $\text{MnO}_2$  + roet (C)
- Redox-reactie:
  - ⇒ anode:  $\text{Zn} (\text{s}) + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^-$
  - ⇒ kathode:  $2 \text{MnO}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$
- langere levensduur/meer stabiele spanning



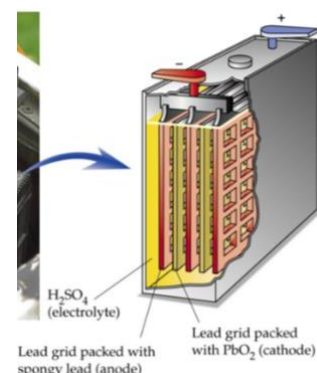
### 5.6.3. De kwikbatterij

- Anode: Zn/Hg amalgaam
- Kathode:  $\text{HgO}_2 + \text{C}$ -pasta
- Redox-reactie:
  - $\Rightarrow$  anode:  $\text{Zn (am)} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO (s)} + \text{H}_2\text{O (l)} + 2 \text{e}^-$
  - $\Rightarrow$  kathode:  $\text{HgO (s)} + \text{H}_2\text{O (l)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Hg (l)} + 2 \text{OH}^- \text{ (aq)}$
- Scheiding anode/kathode: bevochtigd papier
- 1,35 V, zeer stabiel, lange levensduur
- Compacter dan de voorgaande batterijen



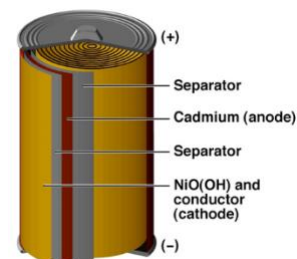
### 5.6.4. De lood-accu

- Geconcentreerd  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (38 % w/w)
- Anode: Pb-platen ( $\text{Pb}^0 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$ )
- Kathode:  $\text{PbO}_2$ -platen ( $\text{Pb}^{4+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ )
- Vorming aan beide platen van  $\text{PbSO}_4$  neerslag (=spontaan)
  - $\Rightarrow$  anode:  $\text{Pb (s)} + \text{SO}_4^{2-} \text{ (aq)} \rightarrow \text{PbSO}_4 \text{ (s)} + 2 \text{e}^-$
  - $\Rightarrow$  kathode:  $2 \text{PbO}_2 \text{ (s)} + 4 \text{H}^+ \text{ (aq)} + \text{SO}_4^{2-} \text{ (aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 \text{ (s)}$
- Bij ontladen: verbruik van  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (dichtheid  $\downarrow$ )
- EMK van 1 cel: 2V
- Meerdere cellen in serie: 6V, 12 V, 24 V
- Zeer goed herlaadbaar
- (-) aan anode (Pb), (+) aan kathode ( $\text{PbO}_2$ )
- heroplossen van 'bereikbare'  $\text{PbSO}_4$ -neerslag
- te snel ontladen/schokken:  $\text{PbSO}_4$  komt los (neerslag in de batterij)
- te snel opladen: naast heroplossing van  $\text{PbSO}_4$  ook elektrolyse van water (= verbruik van water)
  - $\Rightarrow$  + elektrode:  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 \text{ (g)} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$
  - $\Rightarrow$  - elektrode:  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)}$  (explosief)



### 5.6.5. Ni-Cd batterijen

- opgerolde multilaag  $\text{NiO(OH)/Cd}$
- anode = Cd-metaal:  $\text{Cd (s)} + 2 \text{OH}^- \text{ (aq)} \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 \text{ (s)} + 2 \text{e}^-$
- kathode =  $\text{Ni}^{3+}$ -verbinding:  $\text{NiO(OH): NiO(OH) (s)} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 \text{ (s)} + \text{OH}^- \text{ (aq)}$
- vaste reactieproducten zetten zich af op elektroden
- vele malen opnieuw oplaadbaar
- eenvoudige cellen in serie te schakelen
- AA-batterij: 8,4 V



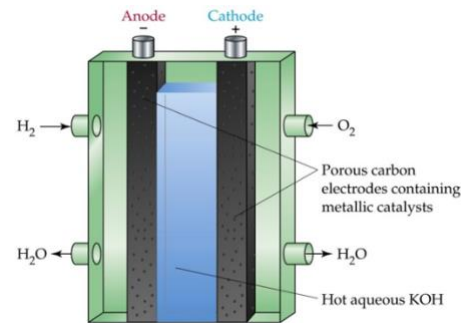
### 5.6.6. Li-batterijen

- GSM's, notebook computers, camera's
- Li: hoogste standaard reductiepotentiaal
- 6,4 g Li nodig per mol vrijgestelde  $\text{e}^-$
- 3,0 V
- conventionele  $\text{MnO}_2$  tegen-elektrode:
  - anode reactie:  $\text{Li (s)} \rightarrow \text{Li}^+ \text{ (aq)} + \text{e}^-$
  - kathode reactie:  $\text{MnO}_2 \text{ (s)} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiMnO}_2 \text{ (s)}$
- meer gesofistikeerde geleidende polymeer-elektroden (transport van  $\text{Li}^+$ -ionen)



### 5.6.7. De waterstof/zuurstof brandstof cel

- reagentia voor redox-reacties worden continue uit externe tanks aangevoerd
- meest succesvol: de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-cel (ruimteprogramma's)
- elektroden: holle cilinders (poreus grafiet) + metaal katalysatoren
- in contact met KOH oplossing: T = 100°C, p = 2 atm
  - ⇒ Anode:  $2 \text{H}_2 (\text{g}) + 4 \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 4 \text{e}^-$
  - ⇒ Kathode:  $\text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^- (\text{aq})$
- 0,9 V
- recyclage van overtollig H<sub>2</sub> en O<sub>2</sub>-gas
- de reactie van de anode en de kathode vinden op een verschillende plaats plaats, H<sub>2</sub> en O<sub>2</sub> komen niet met elkaar in contact.



## 5.7. Corrosie

### 5.7.1. Corrosie als elektrochemisch fenomeen

- Corrosive = oxidatieve ontbinding van een metaal
- ijzer → roest  $\approx \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- roesten = spontaan proces voor de meeste metalen
  - ⇒  $n \text{M} (\text{s}) + m \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{M}_n\text{O}_{2m} (\text{s}) \quad \Delta G^\circ < 0$
- metaal-ertsen: veelal oxiden of sulfiden
- blootstelling van metalen aan vochtige lucht
  - ⇒  $4 \text{Fe} (\text{s}) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})$
  - ⇒  $4 \text{Cu} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cu}_2\text{O} (\text{s})$
  - ⇒  $4 \text{Al} (\text{s}) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})$
- Al: oxide vormt afdichtlaag
- Fe, Cu: volumevergroting, corrosie houdt zichzelf in stand
- **Mechanisme:** vb. Fe
  - ⇒ vorming van kleine galvanische cel binnenin een waterdruppel
  - ⇒ één deel van oppervlak = anode → oxidatie
    - Anode reactie:  $\text{Fe} (\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \quad E^\circ = -0,45 \text{ V}$
  - ⇒ ander deel van oppervlak = kathode → reductie
    - Kathode reactie:  $\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \quad E^\circ = 1,23 \text{ V}$
  - ⇒ in courante omstandigheden:  $[\text{H}^+] < 1 \text{M} \rightarrow E(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) \leq 1,23 \text{ V}$
  - ⇒ protonenbron is noodzakelijk voor kathodische reactie
- Spontane oxidatie door lucht-zuurstof
  - ⇒ (1)  $2 \text{Fe} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- Bijkomende oxidatie aan druppel-oppervlak
  - ⇒ (2)  $4 \text{Fe}^{2+} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 4 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- Roestprecipitatie in licht-zuur milieu
  - ⇒ (3)  $2 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq})$
  - ⇒ Totaal:  $4 \text{Fe} (\text{s}) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{s})$

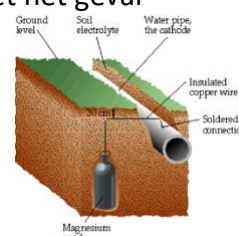
### 5.7.2. Bimetallische corrosie

- Metaal (M<sub>2</sub>) met hoogste E° = kathode
- metaal (M<sub>1</sub>) met laagste E° = anode → corrosie
- Fe + Al: Al roest
- Fe + Ag: Fe roest

$E^\circ(\text{Ag}^+ \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Cu}^{2+} \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Fe}^{2+} \text{Fe}) = -0,45 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Al}^{3+} \text{Al}) = -1,66 \text{ V}$

### 5.7.3. Bescherming van metalen

- Afsluiten van zuurstof en water: verf !
- Bedekken met laagje Zn, Sn, Cr:
  - ⇒ galvaniseren = dopen in vloeibaar Zn
  - ⇒ Zn is sterkere reductor dan Fe
    - Zn reduceert al het gevormde  $\text{Fe}^{2+}$  terug tot Fe
  - ⇒ Zn-laag lost langzaam op
- barsten in Zn-laag  $\Rightarrow$  het blijft nog steeds werken, dit is bij verf niet het geval
- Bimetallische corrosie:
  - ⇒ Fe + Al: Fe roest niet
  - ⇒ Opofferanodes: metallisch Mg, Al, Zn= lokale elektronenbron:
    - $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Toepassingen: Pijpleidingen, scheepsrompen, boorplatforms, ...



### 5.7.4. Stresscorrosie

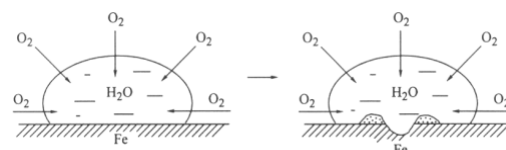
- Atomen in (ideaal) metaal rooster: grote/kleine/zeer kleine éénkristallen, minimale potentiële energie
- Mechanisch vervormen (plooiën, trekken, ...):
  - ⇒ éénkristallen bewegen t.o.v. elkaar
  - ⇒ samendrukking, beschadiging v/d éénkristallen
  - ⇒ stapelfouten
    - atomen met hogere potentiële energie
- Atomen met hogere  $E_{\text{pot}}$  bij contact met water:
  - ⇒ Anodische reactie:  $\text{Fe (s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \text{ (aq)} + 2\text{e}^-$
  - ⇒ Punten met mechanische stress
- Rest van het metaal:
  - ⇒ Kathodische reactie:  $\text{O}_2 \text{ (g)} + 2\text{H}_2\text{O (aq)} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^- \text{ (l)}$

### 5.7.5. Korrelgrenscorrosie

- Selectieve groei van éénkristallen
- enkel inbouw van atomen van het metaal
- andere atomen uit de smelt: aanrijking ter hoogte van korrelgrenzen
- Stapelfouten
- Overgang tussen twee éénkristallen  $\rightarrow$  korrelgrenzen zullen sneller oxideren tgv hogere potentiële energie
- Metallografie: aanetsen bvb. met  $\text{FeCl}_3$

### 5.7.6. Putcorrosie

- Buitenrand van druppel
- meeste  $\text{O}_2 \rightarrow$  meeste corrosie verwacht
- Observatie: corrosie is sterkst in centrale deel v/d druppel
- Mechanisme:
  - (1) vorming van  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{OH}^-$ ;  $\text{Fe(OH)}_2$  neerslag,  $K_s = 4,1 \cdot 10^{-15}$ 
    - ⇒ dunne oppervlaktefilm van  $\text{Fe(OH)}_2$
    - ⇒ remt verdere oxidatie van Fe tot  $\text{Fe}^{2+}$
  - (2) buitenkant: meer  $\text{O}_2 \rightarrow$  meer  $\text{OH}^- \rightarrow$  meer  $\text{Fe(OH)}_2$  neerslag
    - ⇒ aan buitenkant wordt corrosie sterker geremd dan centraal
  - (3)  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{OH}^-$  diffusiestromen  $\rightarrow$  neerslag precipiteert halverwege



## 5.8. Elektrolyse

### 5.8.1. Galvanische en elektrolytische cel

- |  |   |
|--|---|
| - Elektrolytische cel $\neq$ galvanische cel   |   |
| - Externe stroombron: niet-spontane redox-reacties induceren = tegengestelde van redox-reacties die gebeuren in galvanische cellen |   |
| - Galvanische cel  | - Elektrolytische cel                       |
| chemische $\rightarrow$ elektrische energie  | elektrische $\rightarrow$ chemische energie |
| $\Delta G < 0$ , náár chemisch evenwicht   | $\Delta G > 0$ , weg van chemisch evenw.    |

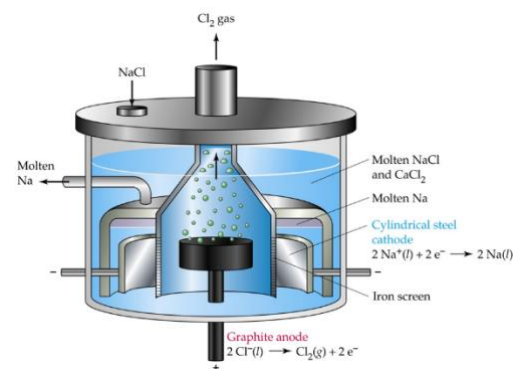
### 5.8.2. Elektrolyse van gesmolten NaCl

- (800 °C)
- Externe stroombron = elektronenpomp
- (+) elektrode: oxidatie = anode  
 $\Rightarrow 2 \text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$   $\text{Cl}_2$ -gas
- (-) elektrode: reductie = cathode  
 $\Rightarrow 2 \text{Na}^+ (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na} (\text{l})$   $\text{Na}$ -metaal
- Globale reactie:  
 $\Rightarrow 2 \text{Na}^+ (\text{l}) + 2 \text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow 2 \text{Na} (\text{l}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$

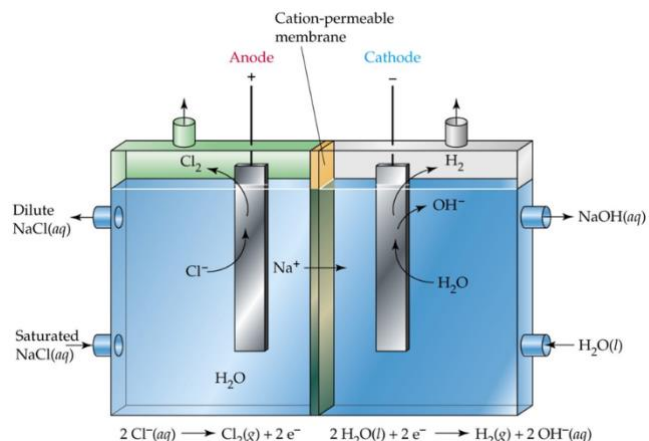
### 5.8.3. Elektrolyse van waterige NaCl-oplossing

- Downs cell: stalen kathode (-), grafiet-anode (+)
- Na en  $\text{Cl}_2$  worden gescheiden van elkaar, van de omgevingslucht
- hoge stroomdichtheden (25000-40000 A)
- dichtbij hydro-elektrische centrales
- Downs cell:  
 $\Rightarrow$  (+) elektrode:  $2 \text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$   $E^\circ = 1,36 \text{ V}$   
 $\Rightarrow$  (-) elektrode:  $2 \text{Na}^+ (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na} (\text{l})$   $E^\circ = -2,71 \text{ V}$
- In aanwezigheid van  $\text{H}_2\text{O}$ : elektrolyse van water  
 $\Rightarrow$  (-) eerder:  $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^-$   $E^\circ = -0,83 \text{ V}$   
dan:  $2 \text{Na}^+ (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na} (\text{l})$   $E^\circ = -2,71 \text{ V}$   
 $\Rightarrow$  (+) ook:  $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$   $E^\circ = 1,23 \text{ V}$   
samen met:  $2 \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$   $E^\circ = 1,36 \text{ V}$
- Standaardomstandigheden:  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 0$   
 $\Rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$   $E^\circ = 1,23 \text{ V}$
- Bij  $\text{pH} = 7$ :  $\text{O}_2$  is moeilijker te reduceren tot  $\text{H}_2\text{O}$   

$$E = E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{4} \log \frac{1}{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4} = 1,23 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{4} \log \frac{1}{(10^{-7})^4} = 0,81 \text{ V}$$
 $\Rightarrow$
- Bij  $\text{pH} = 7$ :  $\text{H}_2\text{O}$  is gemakkelijker te oxideren tot  $\text{O}_2$   
 $\Rightarrow$  (+) eerder:  $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$   $E^\circ = 0,81 \text{ V}$   
dan:  $2 \text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$   $E^\circ = 1,36 \text{ V}$
- In de praktijk doen zich voor:  
 $\Rightarrow$  (+) elektrode:  $2 \text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$   $E^\circ = 1,36 \text{ V}$   
 $\Rightarrow$  (-) elektrode:  $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^-$   $E^\circ = -0,83 \text{ V}$
- Globaal:  
 $\Rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^-$   $E^\circ = +2,19 \text{ V}$

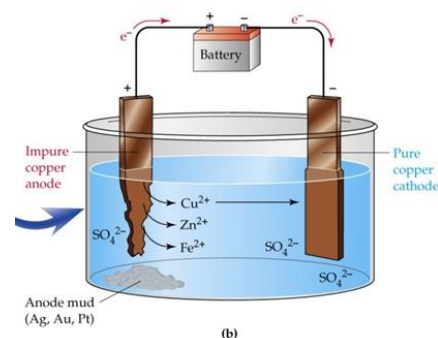


- Nodig voor de elektrolyse:
  - ⇒ +2,19 V + overspanning
  - ⇒ overspanning: overwinnen van bijkomende weerstand tgv eindige ladingsoverdrachts capaciteit vooral bij H<sub>2</sub>- en O<sub>2</sub>-productie
  - ⇒ twee compartimenten
  - ⇒ Na<sup>+</sup>-permeabele wand
- Uitgangspunt = NaCl oplossing = pekkel
- Reactieproducten = NaOH oplossing, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>



#### 5.8.4. Galvanisatie en elektrolytische zuivering

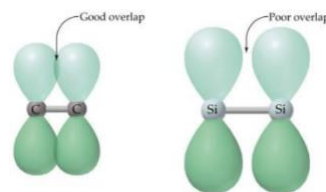
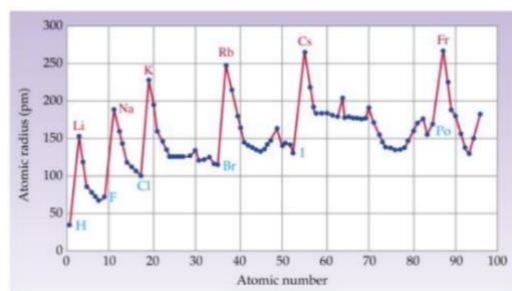
- kathode-reactie tijdens elektrolyse van waterige oplossingen:
  - ⇒  $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-$   $E^\circ = -0,83 \text{ V}$
- bij aanwezigheid van M<sup>z+</sup> met  $E^\circ > -0.83 \text{ V}$ , bvb. Zn<sup>2+</sup>
  - ⇒  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$   $E^\circ = -0.76 \text{ V}$
  - ⇒ afzetting van Zn op de kathode
- zelfde term als voor behandeling met vloeibaar Zn
- Elektrolytische zuivering van Cu:
  - ⇒ anode: onzuivere Cu staven/platen lossen op tijdens elektrolyse
    - minder-edele onzuiverheden: lossen op ( $E^\circ_{\text{M}} < E^\circ_{\text{Cu}}$ )
    - meer-edele onzuiverheden: lossen niet op ( $E^\circ_{\text{M}} > E^\circ_{\text{Cu}}$ )
  - ⇒ kathode: hoogzuivere Cu staven/platen
    - enkel Cu wordt gereduceerd
    - alle minder-edele metalen reduceren niet



## 6. HOOFDSTUK 6: HET PERIODIEK SYSTEEM

### 6.1. De tabel van Mendelejev

- Eerst bekende atomen: Zilver Koolstof, Koper, Zwavel, Goud, Tin, IJzer, Antimoon, Kwik, As.
- D. Medeleev (1869): publicatie van voorloper van tabel, geen onderscheid tussen hoofdgroep-elementen en overgangselementen
- Groepen (18):
  - ⇒ kolommen in het periodiek systeem
  - ⇒ gelijkaardige chemische eigenschappen
  - ⇒ verschillende systemen van nummering
- Perioden (7):
  - ⇒ rijen in het periodiek systeem
  - ⇒ periodieke variatie van eigenschappen,
  - ⇒ bvb. Atoomstraal
- De elementen C, N, O
  - niet-metallisch karakter
  - geen d-orbitalen; wel 2s, 2px, 2py, 2pz orbitalen
    - N: vormt enkel  $\text{NCl}_3$
    - P: vormt  $\text{PCl}_3$  én  $\text{PCl}_5$
  - kleine afmetingen
  - efficiënte p-overlap
    - C = C: veelvoorkomend
    - Si = Si: zelden
    - diffuse 3p orbitalen



### 6.2. Metalen en niet-metalen

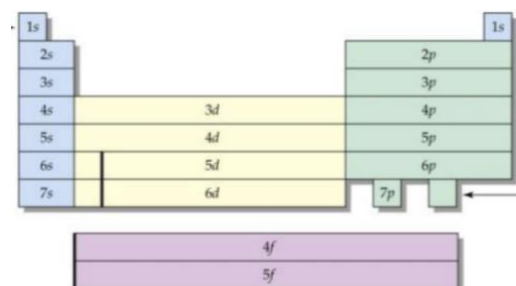
- metalen:
  - in de meerderheid
  - links(onder) in het p.s.
  - niet (sterk) gekleurd
  - metaalglans
  - te isoleren in elementaire toestand
  - vast bij kamertemperatuur (behalve Hg)
  - goed vervormbaar
  - goede geleiders van warmte en elektriciteit
- half-metalen/metalloïden: B, Si, As, Te, At

### 6.3. De s-, p-, d- en f-blokken

- orbitaal-type van zwakst gebonden valentie-elektronen
- hoofdgroep elementen: s- + p-blok
- overgangs elementen: d- + f-blok

#### 6.3.1. Het s-blok

- Groep 1A (kolom 1): alkalimetalen
  - $[\text{edelgas}]\text{ns}^1$
  - $\text{M} \rightarrow \text{M}^+ + 1\text{e}^-$   $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$



- Groep 2A (kolom 2): aardalkalimetalen
  - o [edelgas]ns<sup>2</sup>
  - o  $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$  MgO, CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>
- Metalen (behalve H)
  - o reageren met H<sub>2</sub>O in metallische vorm
  - o sterk negatieve standaard reductiepotentialen

#### 6.3.2. Het p-blok

- Groepen 3A/7A (kolommen 13-17)
  - o metalen, half-metalen, niet-metalen
- Groep 8A (kolom 18): edelgassen
  - o volledig gevulde buitenste elektronenschil
  - o weinig/niet reactief
- Groepen 6A en 7A (kolommen 16,17):
  - o sterke neiging om elektronen op te nemen
  - o F<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>

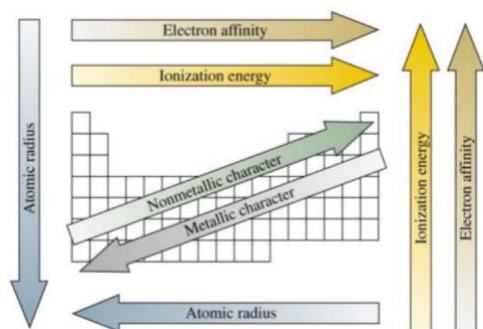
#### 6.3.3. Het d-blok

- Groepen 1B/8B (kolommen 3-12)
  - o alle metalen = overgangselementen
  - o lege → gevulde d-orbitalen

#### 6.3.4. Het f-blok

- 'binnenste' overgangselementen
- ± 'buiten' het periodiek systeem
  - o Lanthaniden: gelijkaardige eigenschappen als La  
3-waardige ionen: Sm<sup>3+</sup>, ... (Ce<sup>4+</sup>, Eu<sup>2+</sup>)  
zeldzame aarden  
opvulling van de 4f-orbitalen
  - o Actiniden: gelijkaardige eigenschappen als Ac  
vele of alle isotopen zijn radioactief  
opvulling van de 5f-orbitalen

#### 6.3.5. Continue variatie van eigenschappen



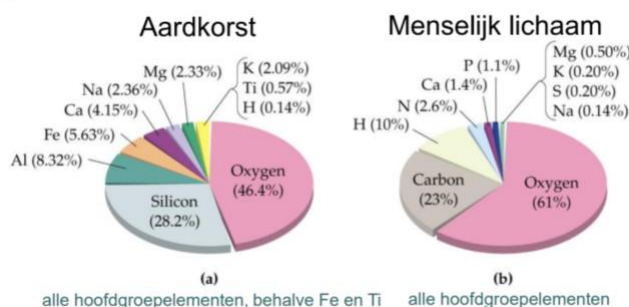
#### 6.4. Elementen van de 2e periode

- Li, Be, B, C, N, O, F
- sterk afwijkende eigenschappen t.o.v. de 3e, 4e, ... periode



- elektronegativiteit
  - o C,N,O,F: kleine afmetingen, hoge elektronenaffiniteit
  - o niet-metallisch karakter
- B: covalente, moleculaire verbindingen ( $\text{BF}_3$  vs.  $\text{AlF}_3$ )

## 6.5. De hoofdelementgroepen



## 6.6. De overgangsmetalen

### 6.6.1. Naamgeving van de groepen

- 1B, 2B: analoge elektronenconfiguraties als 1A, 1B
  - o 1B: Cu  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ , 1A: K  $[\text{Ar}]4s^1$
  - o 2B: Zn  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ , 2A: Ca  $[\text{Ar}]4s^2$
- 3B-8B: analoge elektronenconfiguraties als 3A-8A
- elementen van kolommen 9 en 10 (Co, Ni) ook in 8B
  - o Co:  $[\text{Ar}]3d^74s^2$ , Ni:  $[\text{Ar}]3d^84s^2$

### 6.6.2. Zeer belangrijke metalen

- Fe: hemoglobine
- Co: vitamine B12
- Ni, Cu, Zn: deel van diverse enzymen

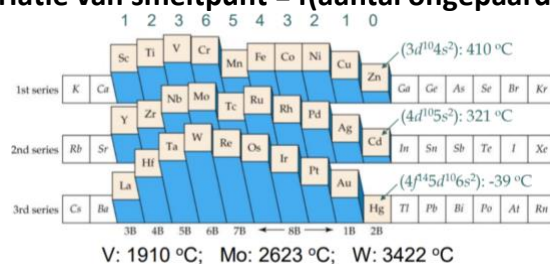
### 6.6.3. Elektronenconfiguraties van K-Zn: $[\text{Ar}]3d^x4s^y$

Element	Z	Verwachte elektronenconfiguratie	Werkelijke elektronenconfiguratie
K	19	$[\text{Ar}] 3d^0 4s^1$	$[\text{Ar}] 3d^0 4s^1$
Ca	20	$[\text{Ar}] 3d^0 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^0 4s^2$
Sc	21	$[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$
Ti	22	$[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$
V	23	$[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$
Cr	24	$[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
Mn	25	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$
Fe	26	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$
Co	27	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$
Ni	28	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$
Cu	29	$[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
Zn	30	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$

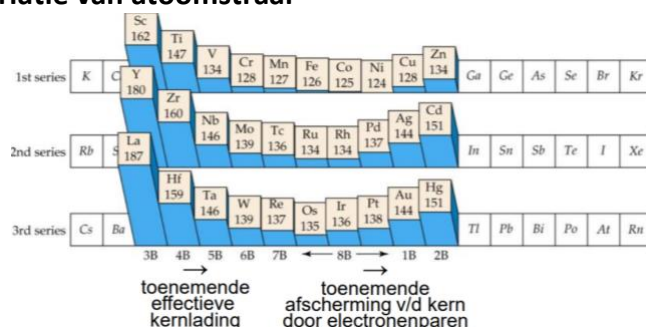
### 6.6.4. Oxidatietoestanden van Fe: $\text{Fe}^{2+}$ en $\text{Fe}^{3+}$

- Fe:  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$
- $\text{Fe}^{2+}$ :  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$
- $\text{Fe}^{3+}$ :  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$

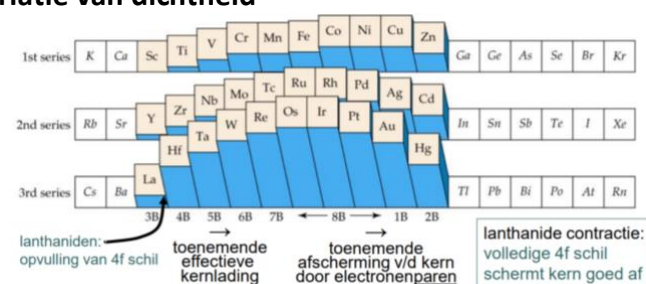
### 6.6.5. Variatie van smeltpunt = f(aantal ongepaarde e<sup>-</sup>)



### 6.6.6. Variatie van atoomstraal



### 6.6.7. Variatie van dichtheid



### 6.6.8. Variatie van standaard reductiepotential

- Ti → Ni: E° stijgt (= wordt minder negatief)
  - o moeilijker om 4s elektronen te verwijderen naarmate
  - o meer 3d elektronen aanwezig zijn

Standard Potentials for Reduction of First-Series Transition Metals

Oxidation Half-Reaction	E° (V)	Oxidation Half-Reaction	E° (V)
Sc(s) → Sc <sup>3+</sup> (aq) + 3 e <sup>-</sup>	-2.08	Fe(s) → Fe <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup>	-0.45
Ti(s) → Ti <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup>	-1.63	Co(s) → Co <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup>	-0.28
V(s) → V <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup>	-1.18	Ni(s) → Ni <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup>	-0.26
Cr(s) → Cr <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup>	-0.91	Cu(s) → Cu <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup>	+0.34
Mn(s) → Mn <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup>	-1.18	Zn(s) → Zn <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup>	-0.76

## 6.7. Industrieel belangrijke chemicaliën en processen

36,0 MT	Zwavelzuur	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
14,3 MT	Propeen	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>
14,0 MT	Natriumhydroxide	NaOH
11,0 MT	Natriumbicarbonaat	NaHCO <sub>3</sub>
8,0 MT	Ammoniak	NH <sub>3</sub>
5,8 MT	Benzeen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
5,4 MT	Aziijnzuur	CH <sub>3</sub> COOH
4,0 MT	Ethyleenoxide	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
3,4 MT	Formaldehyde	CH <sub>3</sub> CHO
2,4 MT	Methanol	CH <sub>3</sub> OH

