

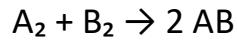
# Mechanisme en kinetica van reacties

Hoofdstuk 6

Gilles Callebaut

## 2. Definitie van reactiesnelheid

### 2.1 Algemene uitdrukking voor de reactiesnelheid



De **reactiesnelheid (RS)** beschrijven we als een afname van de concentraties A en B binnen een bepaald tijdsinterval maar ook als een toename van de concentratie AB binnen datzelfde tijdsinterval.

$$-2 RS_{A^2} = -2 RS_{B^2} = 2 RS_{AB}$$

$$RS = \pm \frac{\Delta [Stof]}{\Delta t}$$

Waarbij RS negatief is links voor de pijl, en positief na de pijl.

$$RS_{reactie} = RS_{A_2} = RS_{B_2} = \frac{RS_{AB}}{2}$$

We delen de reactiesnelheden voor elk afzonderlijke component door het voortgetal van deze component uit de reactievergelijking en bekomen de RS voor de globale reactie.

### 2.1 De reactiesnelheid op ieder ogenblik

$$RS_{reactie} = -\frac{d(A_2)}{dt} = -\frac{d(B_2)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(AB)}{dt}$$

Lees de rest eens (maar niet zo belangrijk)

### 3. Invloed van de concentratie op de reactiesnelheid

#### 3.1 Initiële reactiesnelheid

Voor nauwkeurige experimentele bepalingen is het raadzaam de RS te meten op het moment dat die het grootst is. Namelijk bij het begin van de reactie, **initiële reactiesnelheid (RS<sub>0</sub>)**

#### 3.3 Verband tussen concentratie en reactiesnelheid



de snelheidvergelijking:

$$RS = k(A)^x(B)^y$$

De **orde** van een reactie is de som van de exponenten van de concentraties.

#### 3.3 Bepalen van de reactie-orde

De exponenten worden experimenteel bepaald waarbij de beginconcentratie van het eerste reagens constant gehouden wordt en het tweede laat variëren en vervolgens omgekeerd. Er wordt telkens de RS<sub>0</sub> gemeten.

Vinden van de exponenten:

$\frac{RS_{01}}{RS_{02}}$  we houden wel rekening dat 1 van de concentraties van 1 bepaalde stof constant is.

Nadien kan de **k** gevonden door één willekeurige proef in te vullen.

#### 3.4 Reacties in meerdere stappen

Complexere reacties verlopen vaak in opeenvolgende stappen.

De traagste van de twee of de **snelheidsbepalende stap** zal uiteindelijk de totale reactiesnelheid beperken en bijgevolg de orde van de reactie bepalen.

Bij nog complexere reactiemechanismen kunnen zelfs negatieve of niet gehele exponenten voorkomen in de RS.

### 3.5 Verloop van de concentratie van de reactiesnelheid

#### 0<sup>de</sup> orde reactie

a A → reactieproducten

$$RS_{reactie} = - \frac{d(A)}{dt} = k(A)^0 = k$$

$$\int_{(A)_0}^{(A)_t} d(A) = -k \int_0^t dt$$

$$(A)_t - (A)_0 = kt$$

$$(A)_t = (A)_0 - kt$$

de halveringstijd

$$(A)_{\frac{t_1}{2}} = (A)_0 - kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{2}(A)_0 = (A)_0 - kt_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{(A)_0}{2k}$$

de eenheid van de snelheidsconstante, k is  $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l*s}}\right]$

## 1<sup>ste</sup> orde reactie

$$RS_{reactie} = -\frac{d(A)}{dt} = k(A)^1$$

$$\int_{(A)_0}^{(A)_t} \frac{d(A)}{(A)} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln(A)_t = \ln(A)_0 - kt$$

$$(A)_t = (A)_0 * e^{-kt}$$

de halveringstijd

$$(A)_{\frac{t}{2}} = (A)_0 * e^{-kt_1 \frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{2}(A)_0 = (A)_0 * e^{-kt_1 \frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-kt_1 \frac{1}{2}}$$

$$\ln 2 = kt_1 \frac{1}{2}$$

$$t_1 \frac{1}{2} = \frac{\ln 2}{k}$$

de eenheid van de snelheidsconstante, k is  $\left[\frac{1}{s}\right]$

## 2<sup>de</sup> orde reactie

$$RS_{reactie} = -\frac{d(A)}{dt} = k(A)^2$$

$$\int_{(A)_0}^{(A)t} \frac{d(A)}{(A)^2} = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{(A)_t} = \frac{1}{(A)_0} + kt$$

$$\frac{1}{(A)_t} = \frac{1 + (A)_0 kt}{(A)_0}$$

$$(A)_t = \frac{(A)_0}{1 + (A)_0 kt}$$

de halveringstijd

$$\frac{1}{(A)_{t_{\frac{1}{2}}}} = \frac{1 + (A)_0 kt_{\frac{1}{2}}}{(A)_0}$$

$$2 = 1 + (A)_0 kt_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k(A)_0}$$

de eenheid van de snelheidsconstante, k is  $\left[\frac{l}{\text{mol*s}}\right]$

Orde	Snelheidsvergelijking	Lineair verband conc./tijd	Halveringstijd	Eenheid k
0	$RS = k$	$(A)_t = (A)_0 - kt$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{(A)_0}{2k}$	$[\frac{\text{mol}}{\text{l*s}}]$
1	$RS = k(A)$	$\ln(A)_t = \ln(A)_0 - kt$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$	$[\frac{1}{\text{s}}]$
2	$RS = k(A)^2$	$\frac{1}{(A)_t} = \frac{1}{(A)_0} + kt$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k(A)_0}$	$[\frac{l}{\text{mol*s}}]$

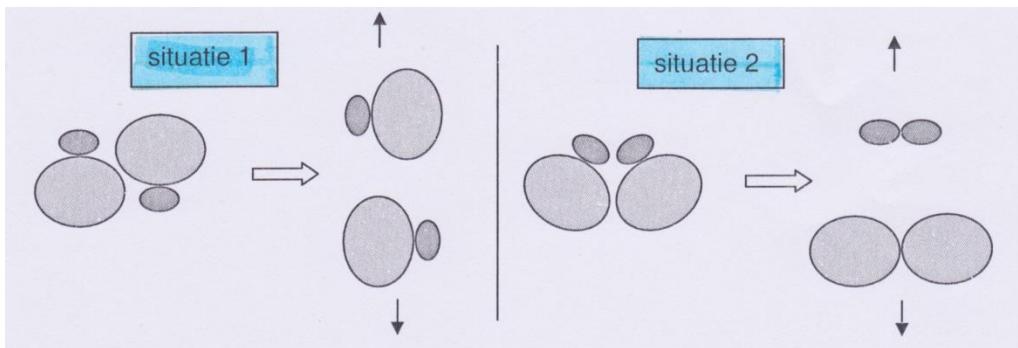
Teken de verschillende concentraties uit voor  $(A)$ ,  $\frac{1}{(A)}$  en  $\ln(A)$  en kijk welke een lineair verband vertoont. Via het lineaire verband kan je bepalen tot welke orde de concentratie van die stof behoort.

## 4. Invloed van de temperatuur op de reactiesnelheid

### 4.1 Botsingstheorie en reactiemechanisme

Het totale aantal botsingen tussen reagerende bastanddelen is afhankelijk van de concentratie en stellen we voor door het **botsingsgetal Z**.

$$Z = Z_0(HI)^x$$



Er vinden zich wel reacties plaats maar er treedt hierdoor **geen verandering op in de concentraties** van HI.

Hier botsen de 2 HI moleculen in een gunstige oriëntatie waardoor 2 nieuwe moleculen gevorm worden met een **concentratieverandering** tot gevolg. We definiëren de **factor p** als de **fractie van alle botsingen met een passende oriëntatie**.

Een andere voorwaarde voor een botsing om tot reactie aanleiding te geven, is de **kinetische energie van de botsende moleculen**. Voorlopig stellen we de fractie van de botsingen met voldoende kinetische energie voor door de factor f.

reactiesnelheid:

$$RS = pfZ$$

$$RS = p f Z_0(HI)^x$$

$$RS = k(HI)^x$$

$$k = pfZ_0$$

## 4.2 Het geactiveerd complex

Bij een chemische reactie is het de bedoeling om bestaande bindingen in de reagentia te breken om op die manier nieuwe bindingen te kunnen vormen voor de reactieproducten.

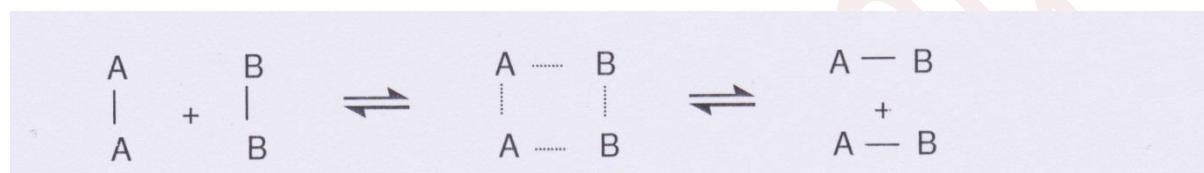
Aan de **buitenzijde** van moleculen bevinden zich ook elektronen (**vooral anti-bindende**). Om dieper gelegen **bindende-elektronen** te benaderen, moeten ze beschikken over **voldoende kinetische energie**.

Op het ogen blik dat ze elkaar raken, worden ze ingedrukt wordt resulteert in verlies van kinetische energie die wordt omgezet naar potentiële energie (verkracht).

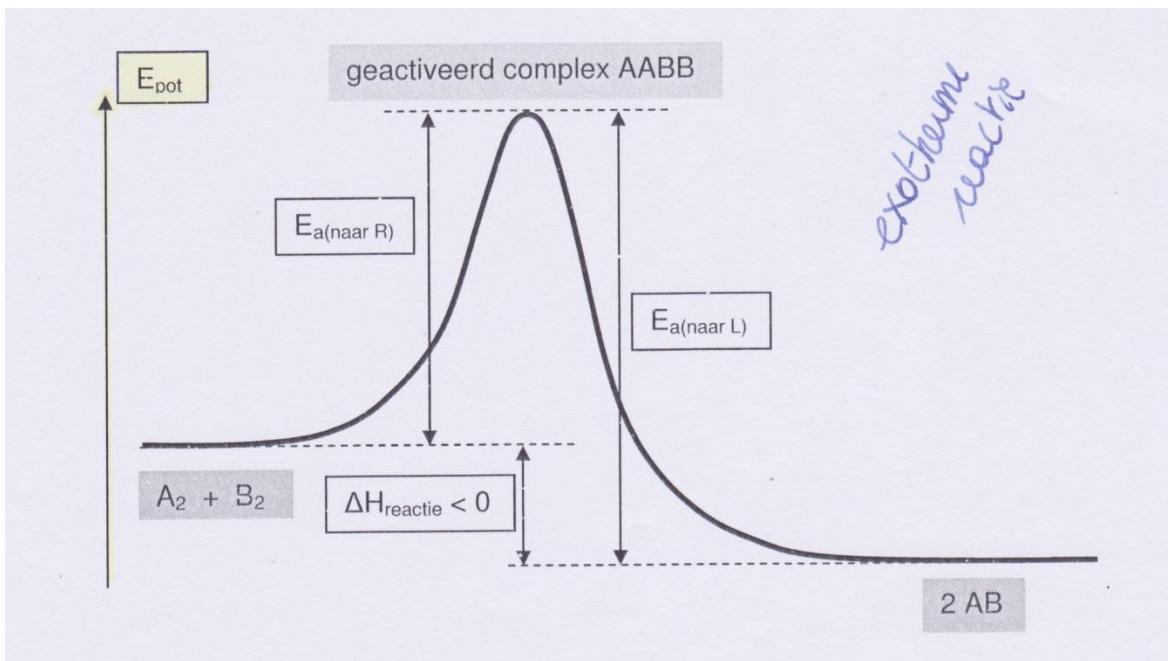
Hebben we te maken met elastische botsingen dan zijn er geen warmteverschijnselen of andere energetische verliezen.

Bij **zeer grote kin. energie** verbreken de bindingen en **hercombineren** ze zich tot nieuwe verbindingen, dit noemen ze het principe van **het geactiveerd complex**.

Het gaat over een tijdelijke energierijke tussentoestand van in elkaar gestrengelde moleculen na een harde botsing.



Ofwel valt dit complex uiteen en bekomen we opnieuw de uitgangstoestand, ofwel worden er twee nieuwe moleculen gevormd.

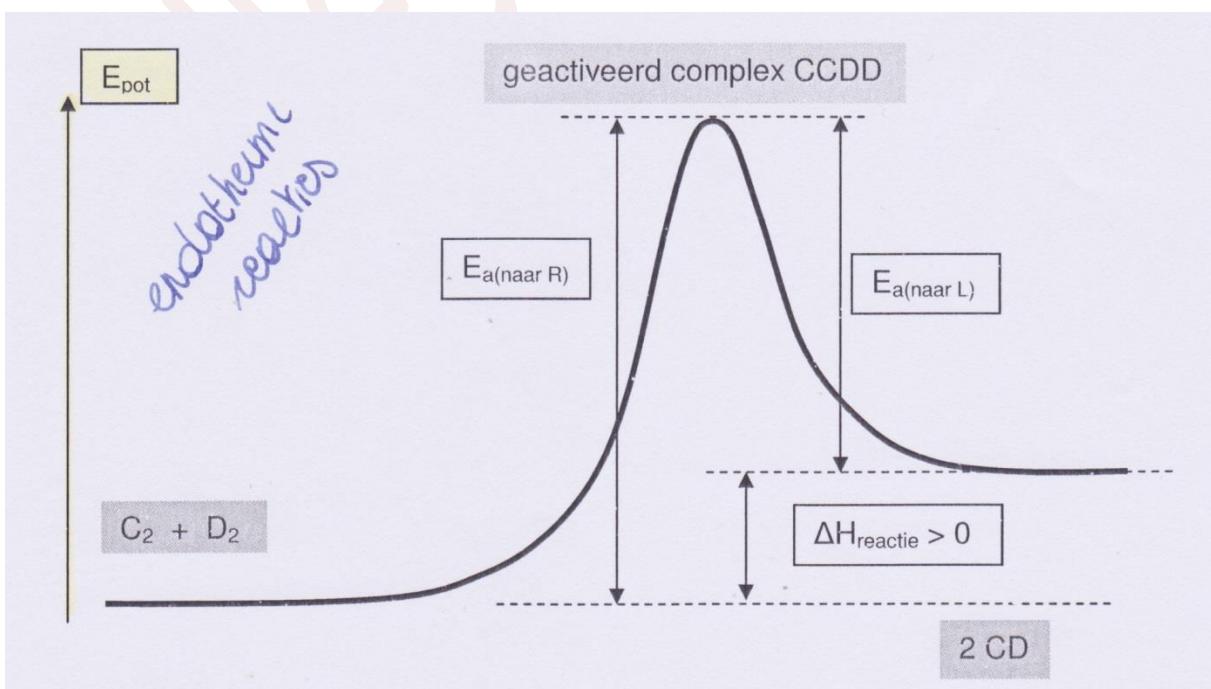


Het geactiveerd complex AABB is onstabiel en bezit een hoge potentiële energie.

De energie die nodig is om het geactiveerd complex te bereiken noemen we **activeringsenergie  $E_a$** . Alleen effectieve botsingen leveren de noodzakelijke energie voor het vormen van het transitiecomplex.

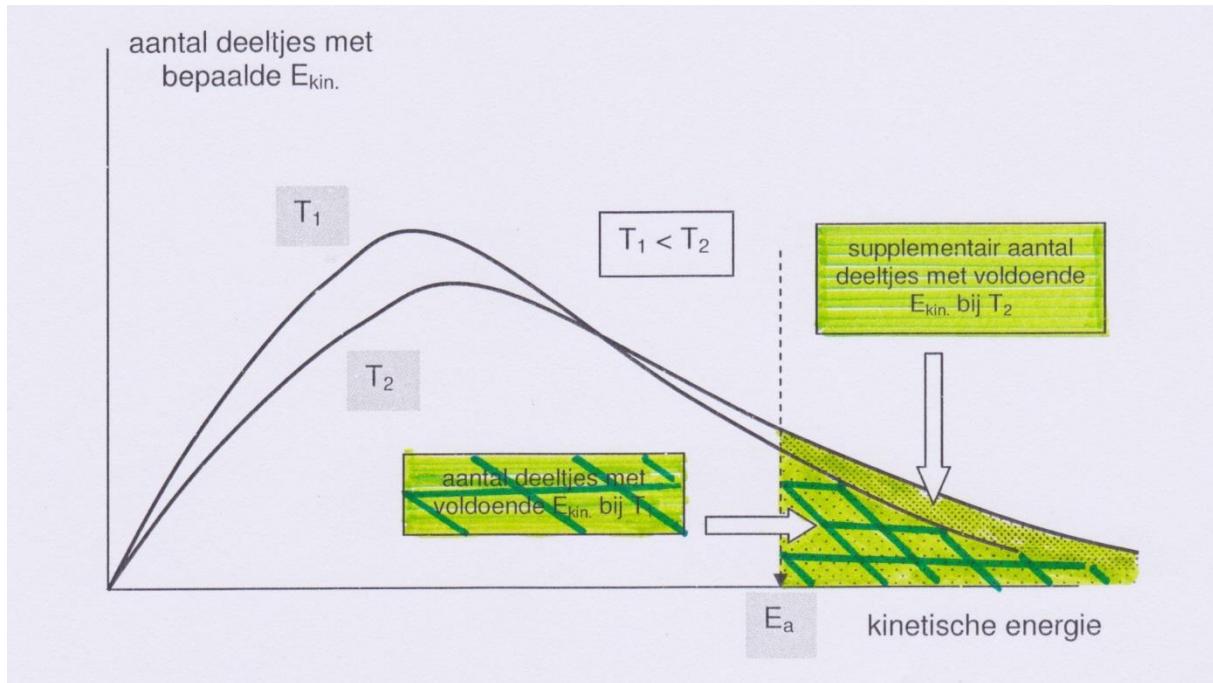
In voorgaande figuur is te merken dat het rechtse dal lager gelegen is dan het linkse dal waardoor het karretje met een **grotere snelheid in het rechtse dal** aankomt dan waarmee hij is vertrokken. Voor een chemische reactie betekent dit dat de reactieproducten een hogere kinetische energie verkrijgen dan waarover de beginproducten oorspronkelijk beschikten. Voor bewegende moleculen betekent een **hogere kinetische energie een hogere temperatuur**. Dus hebben we te maken met een **exotherme reactie**.

Analoog kunnen we een **endotherme reactie** voorstellen als in de volgende figuur.



### 4.3 De vergelijking Arrhenius

Bij **stijgende temperatuur** schijft de **curve naar rechts**, want grotere kinetische energie.



**Niet alle moleculen overbruggen de activeringsenergie.** Wanneer ze **na verloop van tijd** door toevallige elastische botsing **wel de nodige energie** verkrijgen, geraken ze in tweede instantie toch over de top. De reactie verloopt dus traag.

$$k = p f Z_0$$

We weten nu dat de factor  $f$  temperatuur afhankelijk is. Wat vervat is in de **vergelijking van Arrhenius**:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R T}$$

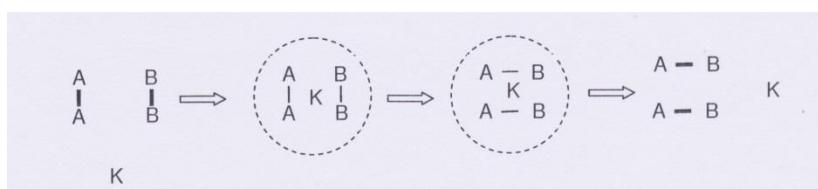
met       $f = e^{\frac{-E_a}{R T}}$       en       $A = p Z_0$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

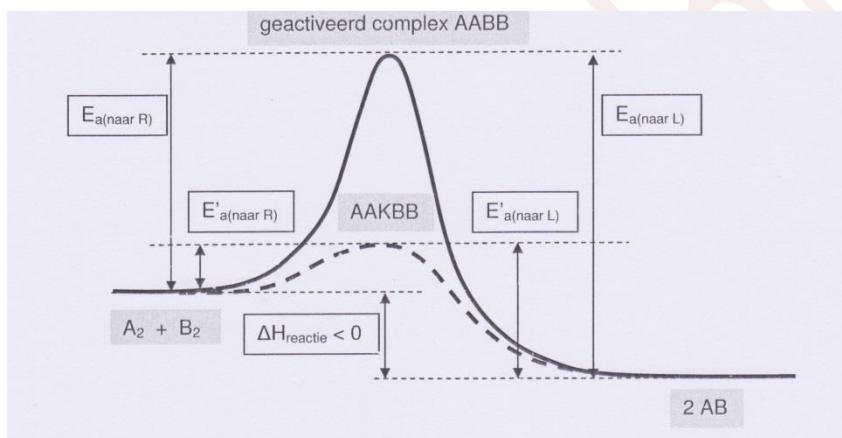
## 5. Werkingsprincipe van een katalysator

Er bestaat een mogelijkheid om reacties die bij **normale temperatuur kinetisch niet kunnen doorgaan**, toch **voldoende te versnellen** waardoor er vooralsnog **omzetting optreedt**. Dit verschijnsel noemen we **katalyse** en de chemische stof ervoor verantwoordelijk een **katalysator**.

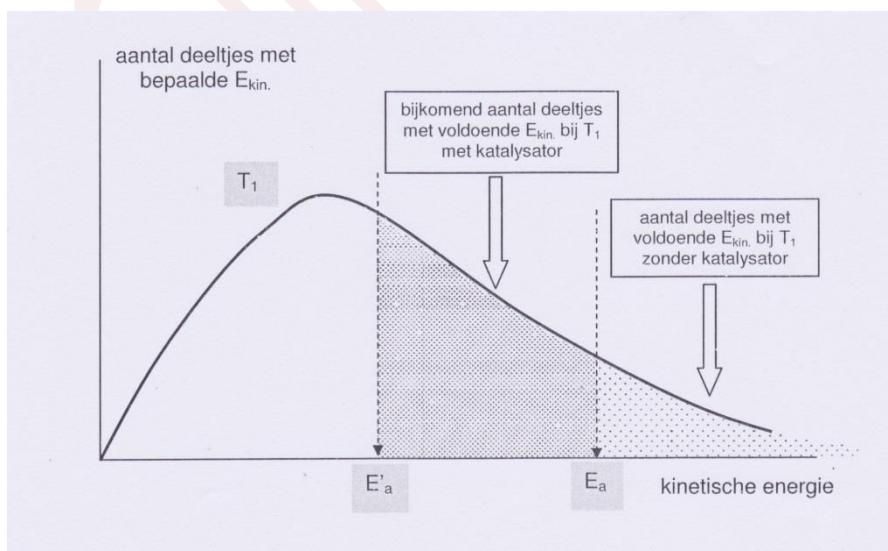
Het werkingsprincipe bestaat erin de **activeringsergie te verlagen**. In plaats dat de reagerende moleculen een grote kinetisch energie dienen te verzamelen voor effectieve botsingen **grijpt een katalysator de moleculen kortstondig vast** in een relatief stabiele complexe verbinding. Hierdoor komen de moleculen in een meer comfortabele toestand **voldoende dicht bij elkaar** zodat ze kunnen reageren waarna de katalysator de reactie producten opnieuw loslaat.



Een **katalysator** is veelal **een metaal** of een verbinding ervan uit de reeksen van de **overgangselementen** en bezit hij aldus **d-orbitalen** en voor **zwaardere elementen** ook **f-orbitalen**.

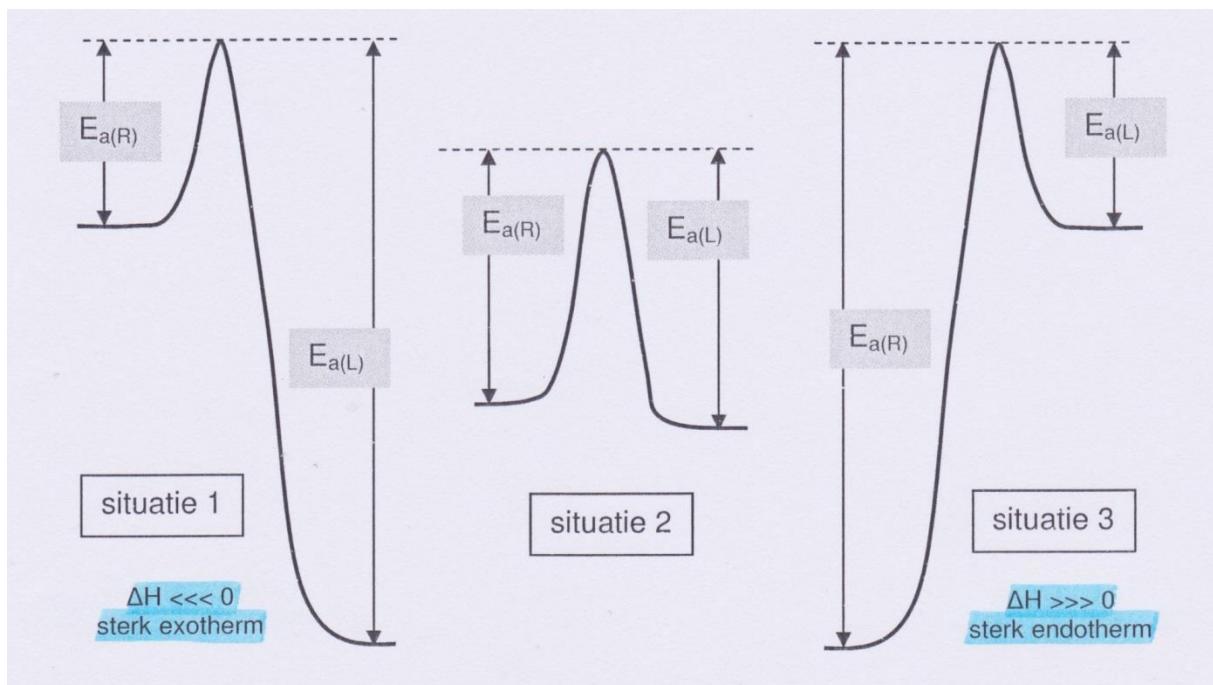


Gezien **een kleinere  $E_a$** , kunnen **meer moleculen tot reactie** komen en neemt hierdoor de **RS toe**.



## 6. Omkeerbaarheid van reacties

Door het geactiveerd complex zien we dat reacties in andere richtingen ook kunnen plaatsvinden.



$E_a(\text{naar R})$  relatief klein t.o.v.  
 $E_a(\text{naar L})$ . De moleculen links  
in de reactievergelijking hoeven  
geen hoge berg te bestijgen . In  
de andere richting gebeurt dit  
moeizaam.

Het resultaat is dat er zich in  
het reactiemengsel **vooral  
producten R** bevinden en  
slechts **weinig producten L**.

De activeringsenergie is voor  
beiden gevallen ongeveer  
gelijk. Resultaat hiervan is dat  
er **evenveel van beide  
producten** zullen voorkomen.

Tegenovergestelde van situatie  
1.

Dit geeft aanleiding tot het zeer belangrijk principe van **chemisch evenwicht**.

# H7: Chemisch evenwicht en thermochemie

## Het begrip 'chemisch evenwicht' en evenwichtsprincipe

De toestand waarbij geen concentratieveranderingen meer plaatsvinden, noemt men **chemisch evenwicht**.

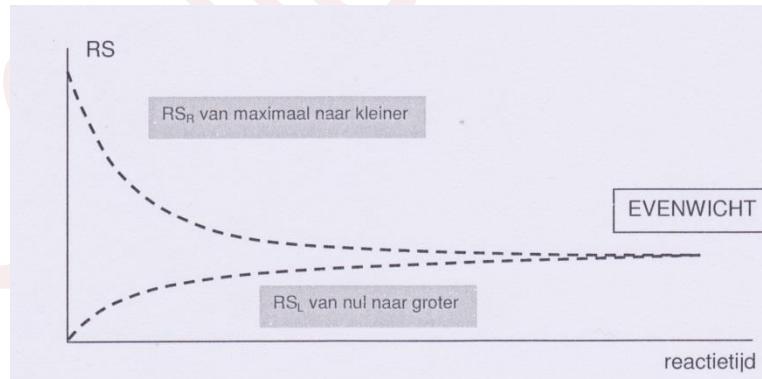
Bij het voorbeeld  $N^2O^4 \rightarrow 2NO_2$  hebben we te maken met een omkeerbare reactie of **evenwichtsreactie** waarbij na evenwichtsinstelling beide reactiecomponenten nog in aantoonbare mate aanwezig zijn in het reactiemengsel.

We nemen aan dat deze reactie verloopt volgens een éénstapsmechanisme waardoor we de stoichiometrische voortgangsuitdrukkingen uit de reactievergelijking kunnen gebruiken als de exponenten in de snelheidsvergelijking.

$$RS_{rechts} = k_{rechts}(NO^2)^2$$

$$RS_{links} = k_{links}(N^2O^4)$$

Op een gegeven moment zullen de snelheden in beide richtingen aan elkaar gelijk worden, chemisch evenwicht is bereikt.

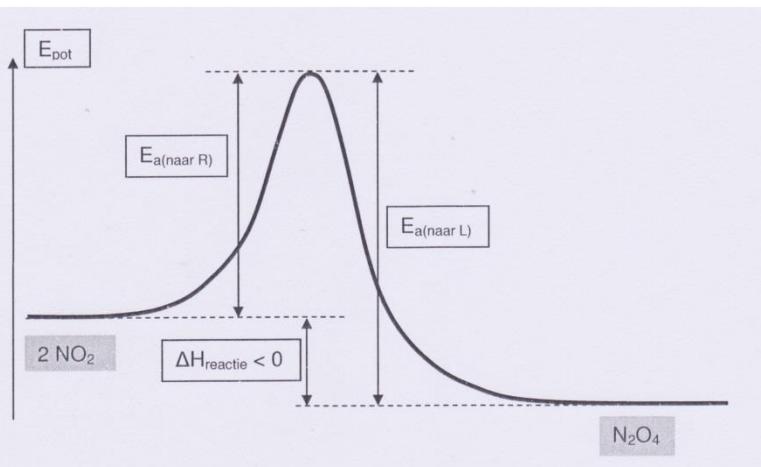


evenwicht doet zich voor als:

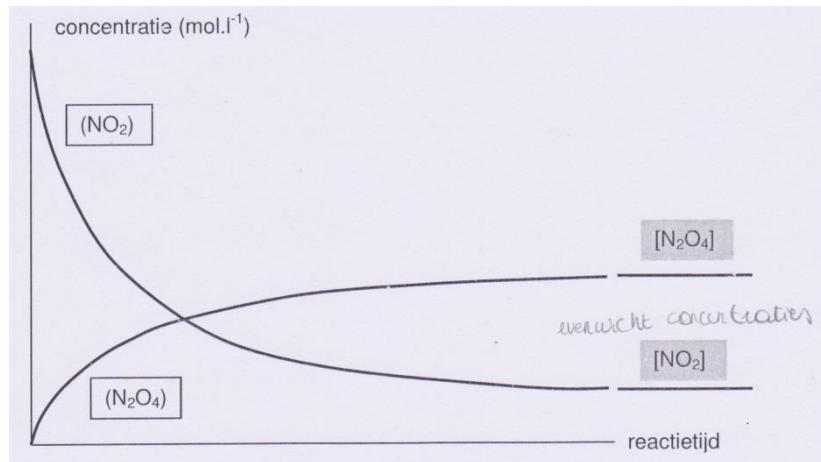
$$RS_{links} = RS_{rechts}$$

$$k_{links}(N^2O^4) = k_{rechts}(NO^2)^2$$

$$\frac{k_{rechts}}{k_{links}} = \frac{[N^2O^4]}{[NO^2]^2}$$



Gilles Callebaut



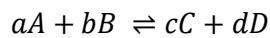
## Wet der massawerking:

### Definitie van de evenwichtsconstante

De **evenwichtsconstante** voor deze evenwichtsreactie:

$$k_{ev.} = \frac{[N^2O^4]}{[NO^2]^2}$$

De **wet der massawerking** of de **wet van Guldberg en Waage**:



$$k_{ev.} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

De waarde voor  $k_{ev.}$  neemt steeds dezelfde waarde aan en is dus **onafhankelijk van de concentratie** van de verschillende reactiecomponenten. Hij is echter wel **afhankelijk van de temperatuur**.

### Betekenis van de evenwichtsconstante $K_c$

De evenwichtsconstante geeft de **verhouding** van het **product van de evenwichtsconcentraties** van de componenten (tot een resp. macht gelijk aan het voorgetal) **rechts** tot het **product van de evenwichtsconcentraties** (voortallen als exponent) van de componenten **links** in de reactievergelijking.

### Numerieke waarde van de evenwichtsconstante

Voor reacties met grote absolute waarden voor de reactie-enthalpie zal er bij hun evenwichtsreacties overwegend veel producten R of in het ander geval L bevatten.

**Kleine  $K_c$**  betekend dat het evenwicht naar **Links** ligt.

**Grote  $K_c$**  betekend dat het evenwicht naar **Rechts** ligt.

Dit wil wel niet zeggen dat dit altijd het geval is, zie **thermodynamische** aspecten.

## Omgaan met chemische evenwichten:

### Rekenen met evenwichtsconstanten en reactievergelijkingen

Wanneer we een evenwichtsreactie achterstevoren schrijven, dan nemen we voor de omgekeerde reactie de inversie van de evenwichtsconstante.

Wanneer de voortallen in een reactievergelijking worden veranderd, dan vinden we deze factor terug in de exponent van de evenwichtsconstante.

Wanneer een evenwichtsreactie kan geschreven worden als een som van twee of meerdere evenwichten dan is de  $K_c$ -waarde die hoort bij de totaalreactie van het product van de  $K_c$ -waarde van de samengestelde evenwichten.

### Voorspellen van de richting van een reactie

De getalwaarde die we berekenen door in de uitdrukking van  $K_c$  de "beginconcentraties" (die we bij de aanvang hebben samengebracht) in te vullen i.p.v. de evenwichtsconcentraties, noemt men **reactie-quotiënt  $Q_c$** .

Richting reactie	
$Q_c < K_c$	→
$Q_c > K_c$	←
$Q_c = K_c$	Is reeds in evenwicht

### Evenwichtsconstante op basis van partieeldrukken

$$K_c = K_p \text{ (kPa)} \{RT\}^{-\Delta n_g}$$

Berekenen  $\Delta n_g$ : som nemen van de voortallen rechts en te verminderen met de som met de voortallen links (enkel gasvormig!)

in bar:

$$K_p \text{ (bar)} = K_p \text{ (kPa)} \{100\}^{-\Delta n_g}$$

## **Rekenen met evenwichten:**

### **Berekenen van evenwichtsconcentraties en evenwichtspartieeldrukken**

bekijk aandachtig p10-12

## **Verstoren van een systeem in evenwicht:**

Toepassing op **het principe van Le Chatelier**.

In een systeem in evenwicht zal bij een opgedrongen verandering van buitenaf, het systeem hierop zodanig reageren waardoor het evenwicht wordt verschoven in een bepaalde richting zodat de opgedrongen verandering wordt tegengewerkt.

### **Uitwendige verandering van de concentraties**

bekijk p13

### **Uitwendig veranderen van de druk**

Drukverhoging tegenwerken kan door het reactie-evenwicht te verschuiven in de richting waardoor in de reactievergelijking het kleinste aantal gasmoleculen te vinden zijn.

bekijk p14

## Heterogene evenwichten:

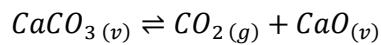
Wanneer niet alle componenten zich in eenzelfde fase bevinden, spreken we over een heterogene reactie en wordt een heterogeen evenwicht ingesteld.

Verdelingswet van Nernst:

$$\frac{C_A(\text{fase I})}{C_A(\text{fase II})} = K_{(T)}$$

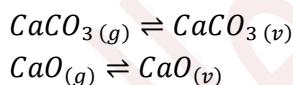
De dampdruk boven een vaste stof verandert niet zolang een vaste stof aanwezig blijft.

Voorbeeld uit de cursus:



In principe stellen zich drie evenwichten tegelijkertijd in:

hetereogen:



homogeen:



## Homogene evenwicht beantwoordt aan de wet der massawerking

$$const_1 = \frac{P_{CO_2} P_{CaO}}{P_{CaCO_3}}$$

vermits de dampdruk boven een vaste stof verandert niet zolang een vaste stof aanwezig blijft:

$$const_1 = \frac{P_{CO_2} const_2}{const_3}$$

$$K_p = \frac{const_1 const_2}{const_3} = P_{CO_2}$$

In dit geval wordt de evenwichtspartieeldruk van  $CO_2(g)$  rechtstreeks bepaald door de waarde van  $K_p$ .

zie p16

## Invloed van de temperatuur op de evenwichtsconstante:

### Kinetische uitgangsprincipe

Bij vorige uitwendige acties veranderen de K waarden niet. Dit is niet meer het geval bij temperatuursveranderingen.

kopieer fotos ;) p18-19

$$K_{ev.} = \frac{\text{producten } R}{\text{producten } L} = \frac{k_R}{k_L} = \frac{A_R e^{-E_a(R)/RT}}{A_L e^{-E_a(L)/RT}} = \frac{A_R}{A_L} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

$$\ln K_{ev.} = \ln \frac{A_R}{A_L} - \frac{\Delta H}{RT}$$

**Van 't Hoff vergelijking:**

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$

Wanneer we te maken hebben met een reactie in de **gasvormige fase**, dan dienen in de Van 't Hoff vergelijking de  **$K_p$ -waarden** te worden ingevuld.

Wanneer we te maken hebben met een reactie in **oplossing**, dan dienen in de Van 't Hoff vergelijking  **$K_c$ -waarden** te worden ingevuld.

### Praktische toepassingen van temperatuursinvloeden

Bij **verhoging van de temperatuur** zal het evenwicht verschuiven in de **endotherme richting**. Een **exotherme reactie** gaat beter **naar links bij hoge temperatuur** en beter **naar rechts bij lage temperatuur**.

rekenvoorbeeld zie p20

## Thermochemische aspecten van evenwichtsreacties:

### Enthalpie en inwendige energie

doornemen van paragraaf 4 uit hoofdstuk 1.

### Entropie van een chemisch systeem

#### Definitie van het begrip entropie

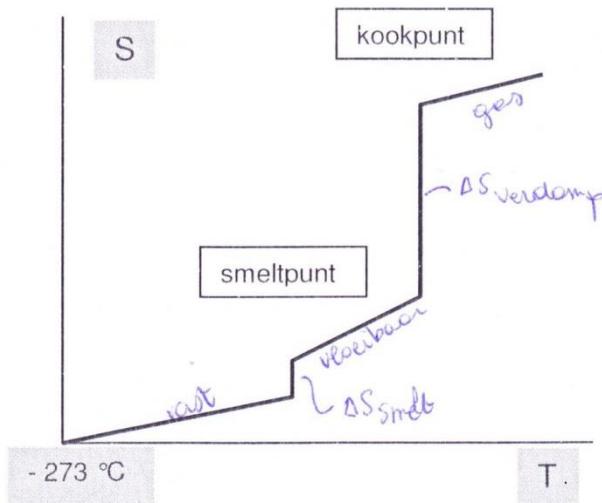
De graad van wanorde of de mate van bewegingsvrijheid zullen we vatten in het thermodynamische begrip **entropie (S)**. De mate van vrijheid van een deeltje heeft immers te maken met het aantal mogelijke plaatsen of toestanden die het kan innemen binnen een systeem.

$$S_{\text{vast}} < S_{\text{vloeistof}} < S_{\text{gas}}$$

De entropie van een **gas** neemt **toe** naarmate bij constante temperatuur het **volume stijgt** of de **druk daalt**.

De entropie van een **systeem** neemt **toe** naarmate **meer verschillende soorten deeltjes** aanwezig zijn.

De entropie bij een **evenwichtsreactie** is het **grootst** aan de kant met het **grootste aantal gasmoleculen**.



#### Entropieverandering bij chemische reacties

Enthalpieverandering:  $\Delta H = H_R - H_L$

$$\Delta H^0 = \sum (\Delta H_v^0)_R - \sum (\Delta H_v^0)_L$$

Entropieverandering:  $\Delta S = S_R - S_L$

$$\Delta S^0 = \sum (\Delta S^0)_R - \sum (\Delta S^0)_L$$

Opmerking 1: voor enkelvoudige stoffen zijn in tegenstelling met  $\Delta H_v^0$ ,  $\Delta S^0$  niet gelijk aan nul.

Opmerking 2: De waarden voor  $\Delta H_v^0$  en  $\Delta S^0$  zijn gedefinieerd bij een temperatuur van 25 °C.  $\Delta H_v^0$ -waarden zijn matig temperatuursafhankelijk,  $S^0$ -waarden sterk temperatuursafhankelijk. De invloed van de temperatuur is echter voor alle verbindingen nagenoeg even groot waardoor  $\Delta H$  en  $\Delta S$  nagenoeg onafhankelijk zijn van de temperatuur.

$$\Delta H_{\text{systeem}} = -\Delta H_{\text{omgeving}}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{systeem}} + \Delta S_{\text{omgeving}} > 0$$

Gilles Callebaut

## Gibbs vrije energie

### Spontaneiteit van chemische reacties

Een systeem zal streven naar **een minimale enthalpie** (stevige bindingen) en **een maximale entropie** (zo groot mogelijke wanorde). Vaak zijn dit tegenstrijdige principes want orde in chemische systemen kan enkel optreden indien er voldoende stevige bindingen bestaan en maximale bewegingsmogelijkheden voor deeltjes zijn er alleen wanneer ze niet of weinig gehinderd worden door interacties.

Om dit probleem op te lossen werd door Gibbs een nieuwe thermodynamische groothed **G (Gibbs Vrije Energie)** ingevoerd die een relatie legt tussen de verschillende thermodynamische grootheden. (Bij constante druk en constante temperatuur)

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

### Algemeen:

$\Delta G$	richting
$\Delta G < 0$	Spontane reactie
$\Delta G > 0$	Spontane reactie
$\Delta G = 0$	Geen reactie evenwicht

### Hoe dan ook

### wanneer

$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	richting
$\Delta G < 0$	$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	
$\Delta G > 0$	$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	

### Maar als:

$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	Temperatuur	richting
( $\Delta G < 0$ )	$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	Lage T	
( $\Delta G > 0$ )			Hoge T	
( $\Delta G > 0$ )	$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	Lage T	
( $\Delta G < 0$ )			Hoge T	

$\Delta G$  stelt het gedeelte voor van de **totale potentiële energie** van een moleculair systeem dat bij een chemische **omzetting kan worden vrijgemaakt**. Dit impliceert dat er **nog meer potentiële energie** in de moleculen aanwezig is die bij de betrokken reactie niet kan worden vrijgemaakt.

We kunnen ook  $\Delta G$  definiëren als de **nuttige arbeid A'** die bij een spontane reactie kan worden vrijgesteld. Vermist  $\Delta G$  voor een spontane reactie negatief is en we een door een systeem geleverde arbeid steeds positief definiëren:

$$\Delta G = -A'$$

$\frac{Q}{K}$	Richting spontane reactie
$Q_c < K_c$	$< 1$
$Q_c > K_c$	$> 1$
$Q_c = K_c$	$= 1$ Reactie in evenwicht

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

gassen:  $Q_p$  en  $K_p$  in bar

oplossingen:  $Q_c$  en  $K_c$  in  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

## **Standaard Gibbs Vrije Energieverandering**

De standaard vrije energieverandering ( $\Delta G^{\circ}$ ) van een reactie is de verandering in vrije energie als alle deeltjes die deelnemen aan de reactie aanwezig zijn onder standaardvooraarden. Dit betekent een standaardconcentratie van  $1 \frac{mol}{l}$  voor opgeloste stoffen en een standaarddruk van 1 bar (100 kPa) voor gassen.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}$$

**Enkel bruikbaar bij 25°C:** (anders gebruik maken van bovenstaande formule)

$$\Delta G^{\circ} = \sum (\Delta G_v^{\circ})_R - \sum (\Delta G_v^{\circ})_L$$

### **Verband tussen $\Delta G$ en $\Delta G^{\circ}$**

Betekenis van  $\Delta G$ , de **richting** en de **mate waarin een reactie spontaan zal doorgaan** wanneer we willekeurige hoeveelheden van de reactiecomponenten met elkaar vermengen.

Voor  $\Delta G^{\circ}$  hebben we standaardvooraarden gedefinieerd. Dan is voor iedere willekeurige reactie  $Q=1$ .

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

*ook hier weer rekening houdend met gassen/oplossingen*

#### **Voor een evenwicht vooral rechts gelegen**

$$K \ggg 1$$

$$\ln K \gg 0$$

$$\Delta G^{\circ} \ll 0$$

#### **Voor een evenwicht exact in het midden**

$$K = 1$$

$$\ln K = 0$$

$$\Delta G^{\circ} = 0$$

#### **Voor een evenwicht vooral links gelegen**

$$K \lll 1$$

$$\ln K \ll 0$$

$$\Delta G^{\circ} \gg 0$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{T \cdot \Delta S^\circ}{R T}$$

we vullen nu  $T_1$  eens in en  $T_2$  en nemen het verschil van die 2 vergelijking

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$

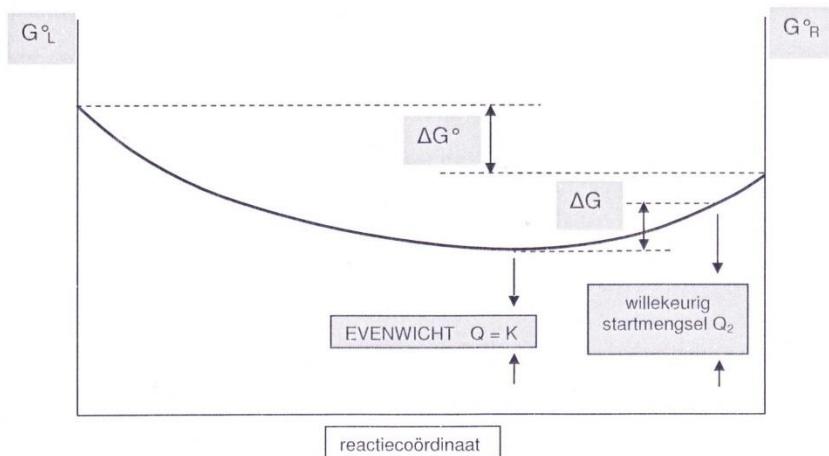
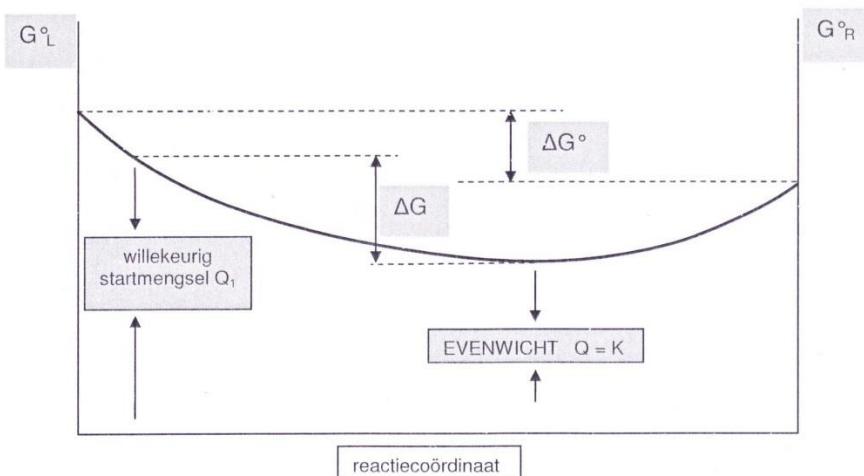
ook hier weer rekening houdend met gassen/oplossingen

## Grafische voorstelling van reactie-evenwichten

korte overloping:

$\Delta G$  geeft de **richting** aan waarin een reactie **spontaan** doorgaat. Deze **beginhoeveelheden** bepalen de waarde van **Q**.

$\Delta G^\circ$  bepaalt de **eindtoestand**. De evenwichtsconcentraties voor een reactie in een oplossing (of evenwichtspartieeldrukken) voldoen aan de waarde van de **evenwichtsconstante K**.

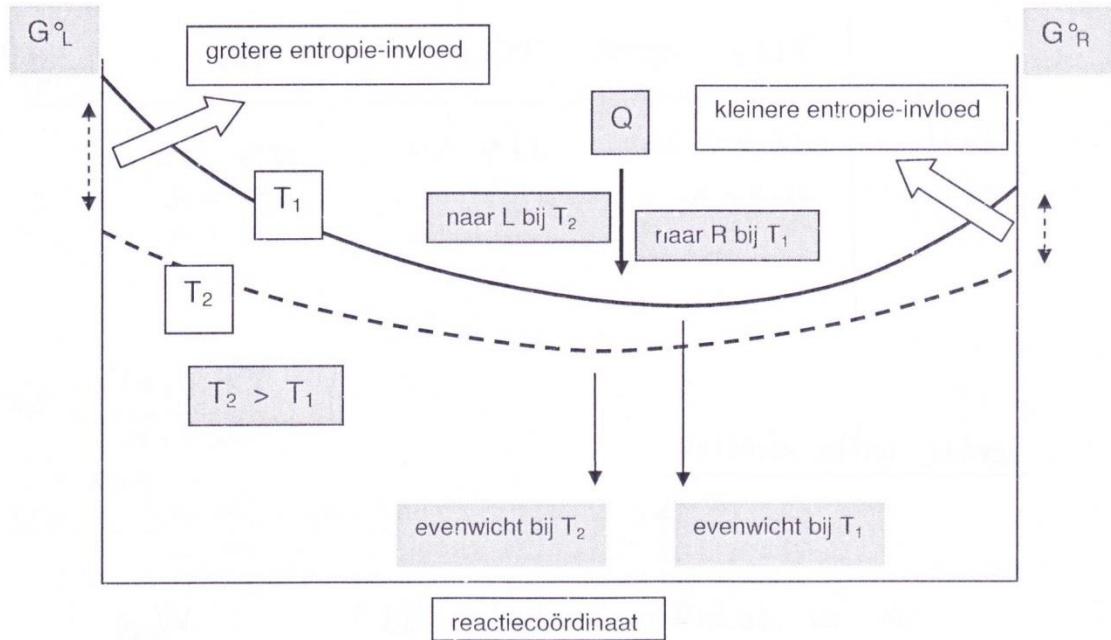


Met reactiecoördinaat bedoelen we een plaats op de abscis die correspondeert met een bepaalde samenstelling Q (een mogelijke startpositie). Uiterst links in de figuur treffen we uitsluitend producten L aan, uiterst rechts producten R. Tussenin en gaande van links naar rechts wordt het reactiemengsel steeds rijker aan producten R en de waarde van Q stijgt. In de ordinaat plaatsen we  $G^\circ$ . Deze waarde berekenen we via:

$$G_R^0 = \sum(\Delta H_v^0)_R - \sum(\Delta S^0)_R$$

$$G_L^0 = \sum(\Delta H_v^0)_L - \sum(\Delta S^0)_L$$

$$\Delta G^\circ = G_R^0 - G_L^0$$



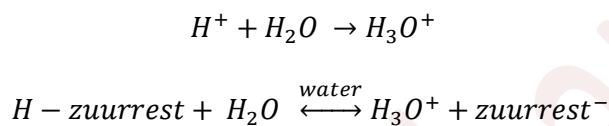
Bij een andere temperatuur veranderen de waarden  $G_R^0$  en  $G_L^0$  op een andere wijze afhankelijk van de entropie  $(\Delta S^0)_R$  en  $(\Delta S^0)_L$ . Hierdoor komt het minimum in de curve op een ander plaats te liggen. We wetten immers uit wat vooraf ging dat de temperatuur de numerieke waarde van de evenwichtsconstante beïnvloedt. Op die wijze is het mogelijk dat een reactie vertrekende van een bepaalde  $Q$  bij een bepaalde temperatuur naar rechts en bij een andere temperatuur naar links verloopt.

# H8: Evenwichten voor Zuren en Basen

Volgens Arrhenius is een **zuur** een chemisch bestanddeel dat **waterstofionen afsplitst** bij oplossen in water. Een **base** is een bestanddeel dat na oplossen in water **hydroxide-ionen** kan **afsplitsten**.

## Zuur/base concept Bronsted en Lowry

Een  $H^+ - ion$  is in die mate **klein**, zodat de positieve lading zich eigenlijk concentreert op de naakte kern van het H-atoom. Het  $H^+ - ion$  is aldus in die mate **polariserend** waardoor het een uitzonderlijk **sterke interactie** aangaat met de omringende watermoleculen met een permanent karakter tot gevolg.



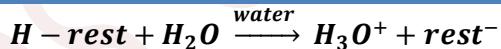
'Sterkere' zuren zullen een **grote  $K_c$ -waarde** bezitten een 'zwakkere' zuren een kleine.

## Complementariteit van zuren en basen

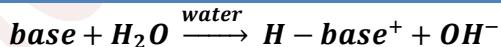
Bronsted en Lowry beschrijven een **base** als een verbinding die  $H^+ - ionen$  kan **opnemen** bij oplossen in water.

Algemeen:

Een **ZUUR** is een **PROTONDONOR** in waterige oplossing



Een **BASE** is een **PROTONACCEPTOR** in waterige oplossing



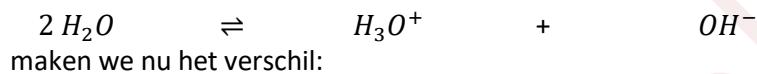
## Donor-acceptor principe



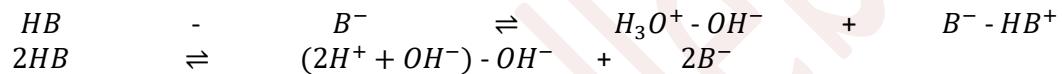
Water kan zowel de rol spelen van base als van zuur, dit noemen we een **amfotere** eigenschap (**amfolyt**).

## Geconjugeerde zuur-base paar

maken we de som van (1) en (2), wat de eigendissociatie van  $H_2O$  oplevert:



maken we nu het verschil:



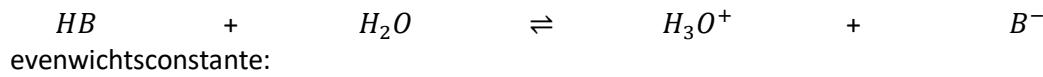
waaruit:



waarbij  $HB$  en  $B^-$  een geconjugeerd zuur-basen paar zijn.

## Zuurconstante, baseconstante en ionenproduct

### Zuurconstante



$$K_c = \frac{[H_3O^+][B^-]}{[HB][H_2O]}$$

gezien  $[H_2O] = 55.5\text{M}$  want ( $1\text{L} = 1000\text{g}$ ,  $\text{MM} = 18\text{ g/mol}$ )

$$\underbrace{K_c * 55.5}_{K_z} = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$$

### Baseconstante

$$K_b = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-]}$$

### Ionenproduct



$$K_c * 55.5 = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 10^{-15.74}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

= ionenproduct: het mathematisch product van de concentraties van de gevormde ionen na dissociatie

waarbij:  $K_z * K_b = K_w = 10^{-14}$

opl zuurer maken: toevoegen zuur  $55.5 > K_z > 10^{-15.74}$  (zwakke zuren)  
opl basischer maken: toevoegen base  $10^{-15.74} < K_z < 55.5$  (zwakke basen)

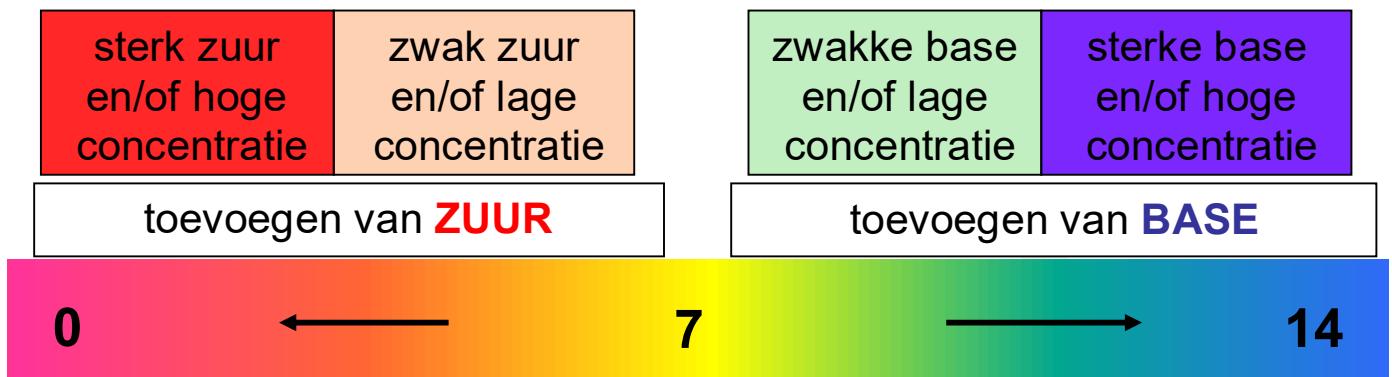
Hoe sterker het zuur  $HB$  (of hoe hoger  $K_z$ ) des te zwakker de geconjugeerde base  $B^-$ .

Hoe sterker de base  $B^-$  (of hoe kleiner  $K_z$ ) des te zwakker het geconjugeerde zuur  $HB$ .

## Het begrip pH, zuurtegraad van oplossingen

### De theoretische pH-schaal

$$pH = -\log[H^+]$$



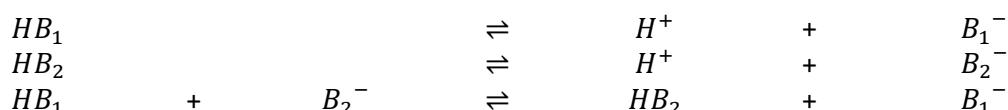
Sterke zuren en basen (te kennen!)

zuren	basen
HCl	LiOH
HBr	NaOH
HI	KOH
HClO <sub>4</sub>	RbOH
HNO <sub>3</sub>	CSOH
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>
	Ca(OH) <sub>2</sub>
	Sr(OH) <sub>2</sub>
	Ba(OH) <sub>2</sub>

amfolyten
$NH_4NO_2$
$NaH_2PO_4$
$H_2CO_3$
$KHSO_3$

### Evenwicht tussen twee zuur-base systemen

Het zuur van een eerste zuur-base systeem **reageert** met de base van een tweede zuur-base systeem in die richting waarbij het **sterkere zuur** en de **sterkere base** zich omzetten tot een **zwakkere zuur** en een **zwakkere base**.



met

$$K_{ev} = \frac{K_{HB_1}}{K_{HB_2}} \quad \text{als } K_{ev} > 10^6 \text{ aflopende reactie}$$

Wanneer we een zuur mengen met de eigen geconjugeerde base, gebeurt er geen omzetting. We zouden immers het zuur omzetten in de geconjugeerde base en tegelijkertijd de base in het geconjugeerde zuur (bufferoplossing).

### ***Twee of meerdere zuren samen in een oplossing***

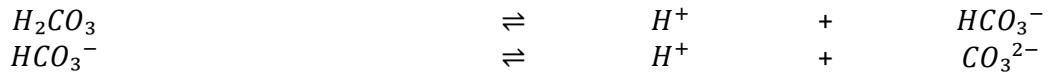
Op voorwaarde dat de zuren verschillen in  $pK_z$ -waarde, wordt de pH van de oplossing nagenoeg uitsluitend bepaald door het sterkere zuur. Dit betekent ook indien 1 van de opgeloste zuren **sterk** is, dit sterke zuur nagenoeg uitsluitend de pH van het mengsel bepaalt.

### ***Twee of meerdere basen samen in een oplossing***

Volledig analoog met de uitleg hierboven.

## Meerwaardige zuren en basen

Bepaalde zuren beschikken over meerdere H-atomen die bij oplossen in water kunnen worden afgesplitst. Meestal gaat het om zwakke systemen waarvoor het evenwicht voor het afsplitsen van het 1<sup>ste</sup>  $H^+$  al sterk naar links is gelegen. Het afsplitsen van een 2<sup>de</sup>  $H^+$  zal nog moeilijker zijn waardoor de 2<sup>de</sup> zuurconstante steeds kleiner is dan de 1<sup>ste</sup>.



Bij het 1<sup>ste</sup> evenwicht gedraagt  $HCO_3^-$  zich als een **base**.

In het 2<sup>de</sup> evenwicht als een **zuur**.

=> amfoteer deeltje of een amfolyt

uitzondering:  $H_2SO_4$

## De pH van zouten

### Zouten van het type NaCl



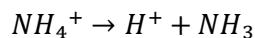
$Na^+$  is het geconjugeerde zuur van de zeer sterke base NaOH en  $Na^+$  is als zuur zwakker dan water.

Het beïnvloedt de zuurtegraad **niet**.

Analoog is  $Cl^-$  de geconj. base van het zeer sterke zuur HCl en als dusdanig zwakker basisch dan water.

Analoge zouten:  $KCl$ ,  $LiCl$ ,  $KNO_3$ ,  $Na_2SO_4$

### Zouten van het type $NH_4Cl$



$NH_4^+$  is een zwak zuur maar sterker dan water. De pH **verlaagt** (lager dan 7) omwille van het zwakke zuurdeeltje  $NH_4^+$ . We spreken daarom van het zuur ammoniumchloride.

Analoge zouten:  $NH_4NO_3$ ,  $AsH_4Cl$

### Zouten van het type NaAc

$Na^+$  beïnvloedt de pH **niet**, maar  $Ac^-$  is een sterkere base dan water. De pH **verhoogt** door het zwakke basedeeltje  $Ac^-$ .

Analoge zouten: KCN, LiF

### Zouten van het type $NH_4Ac$

Hierbij zal  $NH_4^+$  de pH **verlagen** en  $Ac^-$  de pH **verhogen**. (amfolyt)

$$K_z > K_B$$

Zuur deeltje haalt pH MEER naar beneden dan het basisch deeltje de pH naar omhoog brengt.

$$K_z < K_B$$

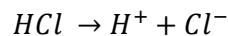
Basisch deeltje haalt de pH MEER naar omhoog dan dat het zuur deeltje de pH laat dalen.

## pH-formules

### pH van sterke zuren en sterke basen

Volledige dissociatie in water.

#### Sterke zuren



$$[H^+] \approx c_z$$

$$pH = -\log a \cdot c_z$$

Met a het aantal  $H^+$ -ionen dat ze afsplitsen

#### Sterke basen



$$[OH^-] \approx c_b \rightarrow \frac{K_w}{[H^+]} = c_b \rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{c_b}$$

$$pH = -\log K_w + \log c_z$$

$$pH = 14 + \log a \cdot c_z$$

Met a het aantal  $OH^-$ -ionen dat ze afsplitsen

#### Belangrijke opmerking:

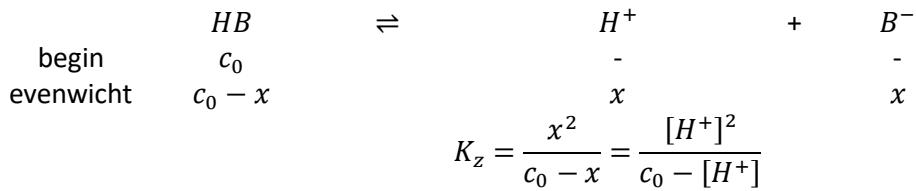
Voor te lage concentraties ( $10^{-6}M$ ) zijn bovenstaande formules niet meer geldig!

Want we hielden geen rekening met de eigendissociatie van water

die steeds zorgt voor  $10^{-1}M OH^-$  en  $H^+$ .

## De pH van zwakke eenwaardige zuren en basen

### Zwakke zuren

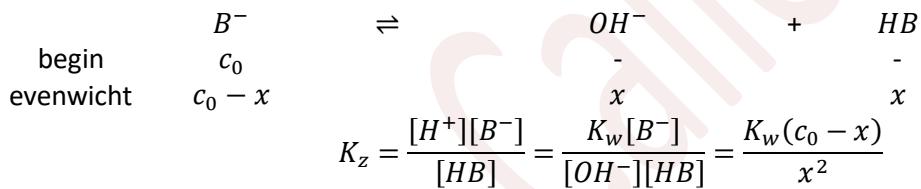


We mogen nu vereenvoudigen door te zeggen dat de dissociatie van een zwak zuur zeer klein is.  
 $x$  wordt tegenover  $c_0$  verwaarloosbaar.

$$K_z = \frac{[H^+]^2}{c_0} \implies [H^+] = \sqrt{K_z c_0}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_z - \frac{1}{2} \log c_0$$

### Zwakke basen



$$x = [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w c_0}{K_z}}$$

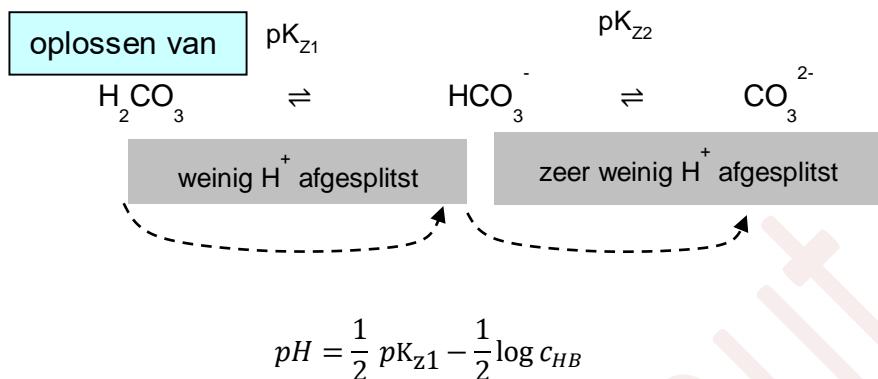
$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log \sqrt{\frac{K_w c_0}{K_z}}) = 14 - \left( 7 - \frac{1}{2} \log c_0 - pK_z \right)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_z + \frac{1}{2} \log c_0$$

## De pH van zwakke meerwaardige zuren en basen

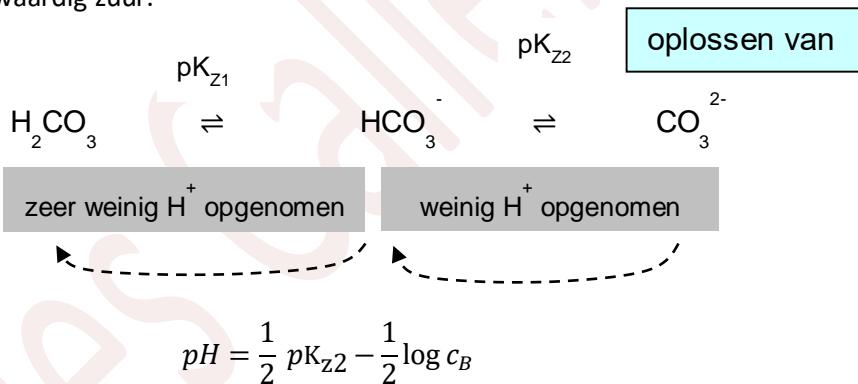
### Meerwaardig zwak zuur

We mogen aannemen dat de 1<sup>ste</sup> dissociatie van belang is en dat de 2<sup>de</sup> de verwaarsloosbaar is.

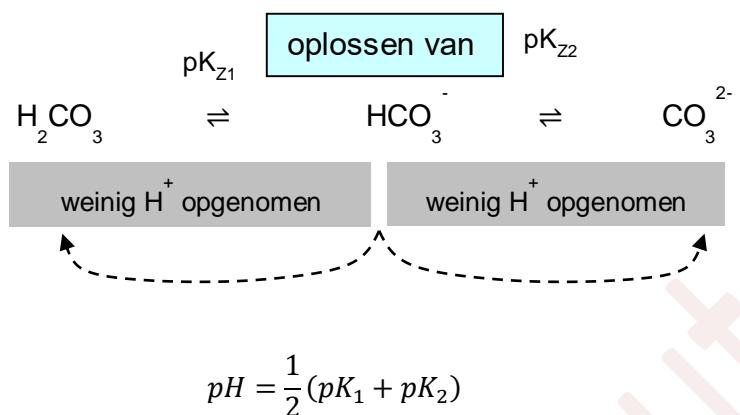


### Meerwaardig zwakke base

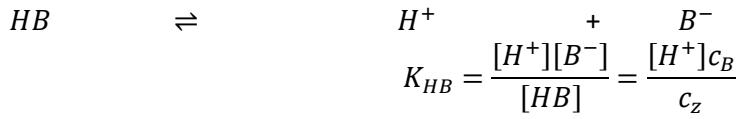
Analoog met het meerwaardig zuur.



## pH van amfolyt-oplossingen



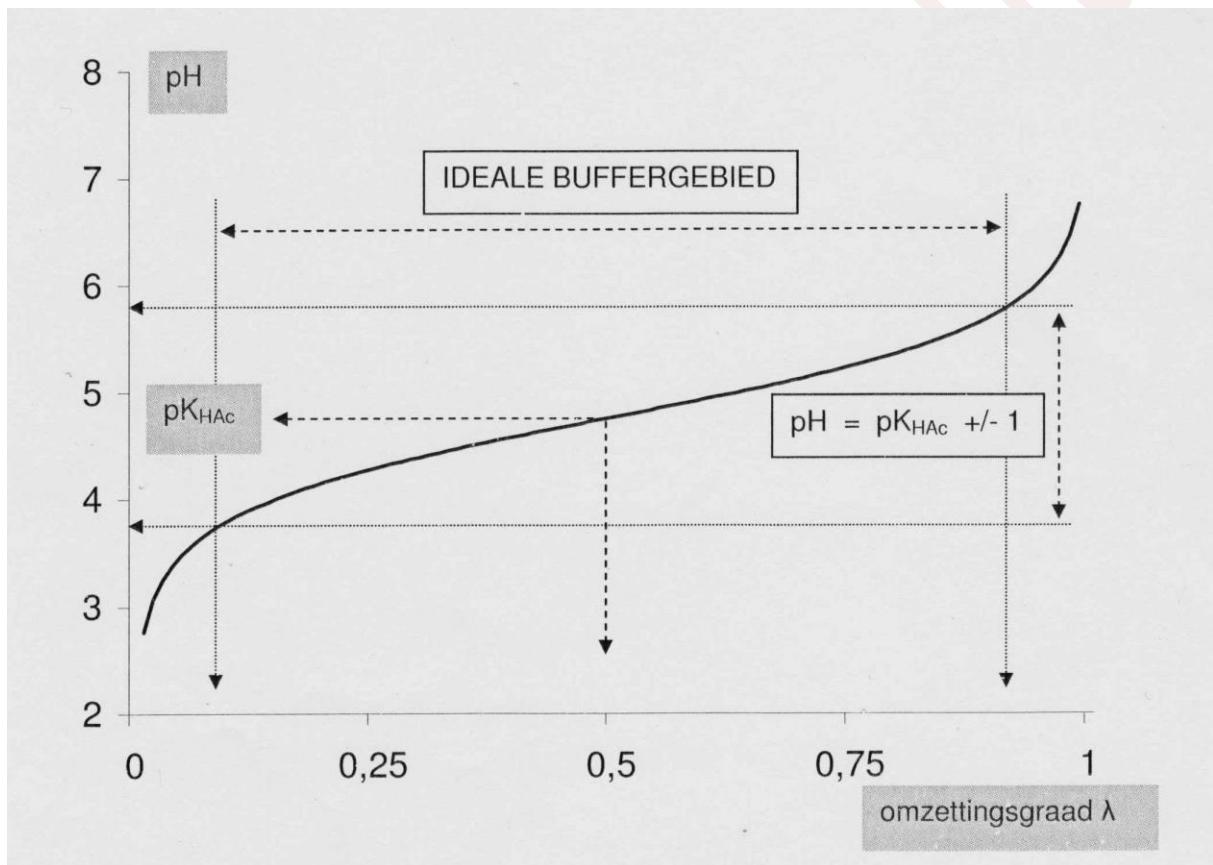
## Bufferoplossingen



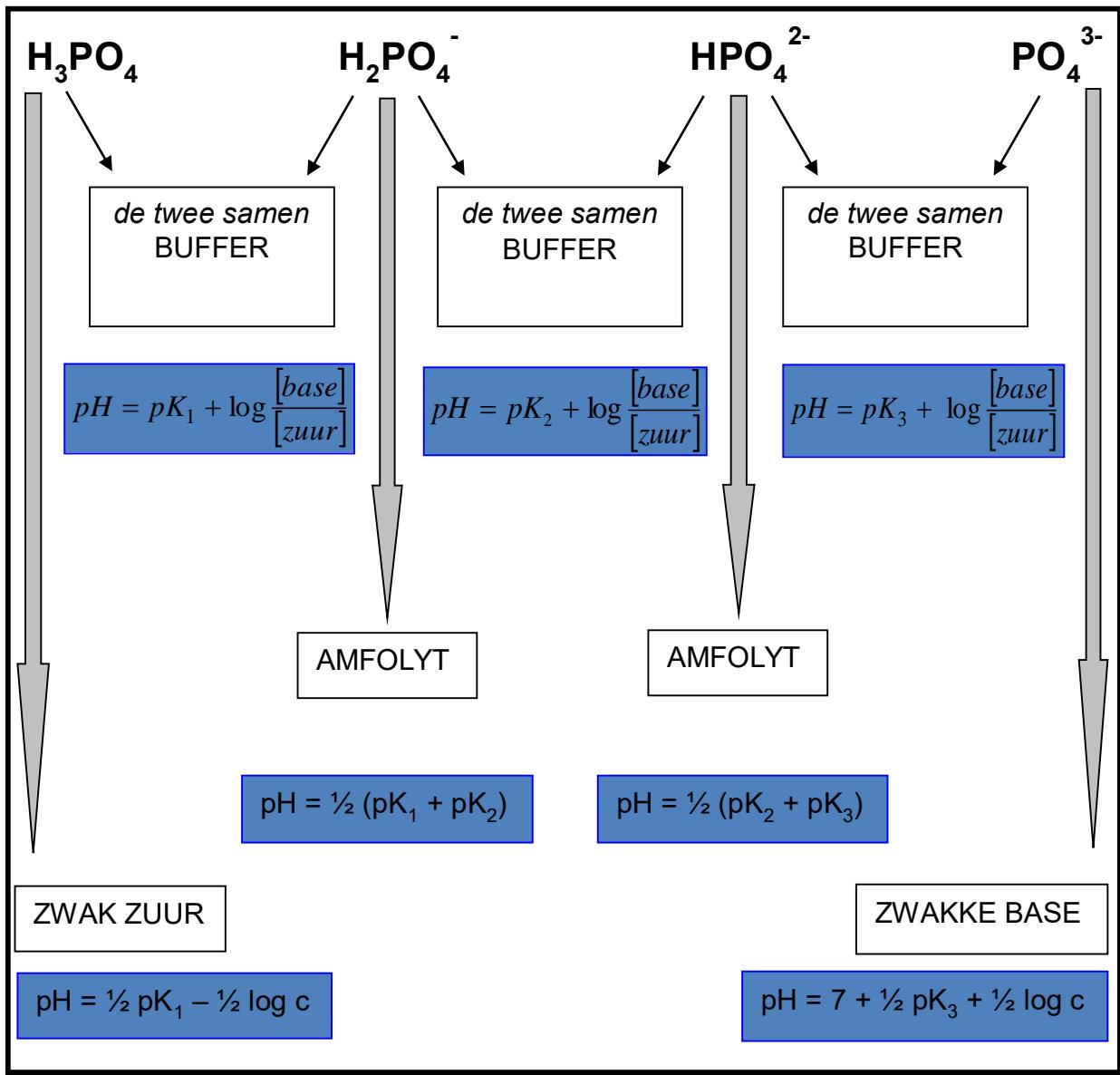
$$[H^+] = \frac{K_z c_z}{c_b}$$

$$pH = pK_z + \log \frac{c_b}{c_z}$$

De pH van een mengsel van een zwak zuur met de eigen geconjugeerde base verandert slechts in geringe mate na toevoegen van een ander zuur of base.



Voor een verhouding  $\frac{[Ac^-]}{[HAc]}$  tussen 0.1 en 0.9 is de helling van de curve klein waardoor de pH slechts weinig verandert met de omzettingsgraad  $\lambda$ . We spreken over een **ideale buffergebied**. Buiten deze grenzen is de bufferende werking eerder gering en geraken we stilaan buiten het buffergebied.



## Zuur-base titraties

Equivalent hoeveelheden van **base** en **zuur** hebben met elkaar gereageerd en is voor de gegeven titratie het **EP (equivalentiepunt)** bereikt.

$$\text{aantal mol zuur} = \text{aantal mol base}$$

$$n_{\text{zuur}} = n_{\text{base}}$$

$$c_{\text{zuur}} * v_{\text{zuur}} = c_{\text{base}} * v_{\text{base}}$$

$$c_z * v_z = c_b * v_b$$

### Titratie van een **STERK** zuur met een **STERKE** base

We voegen  $\text{NaOH}$  bij  $\text{HCl}$ . Let op: ze hebben beiden dezelfde concentratie.

Zolang er **minder base** wordt toegevoegd **dan** de hoeveelheid **zuur**, blijft er een **kleiner wordende hoeveelheid sterk zuur over**.

Wordt er **meer base** toegevoegd **dan** de hoeveelheid **zuur**, dan ontstaat er een **groeiente overmaat sterke base**.

Opvallend: **Grote pH-verandering in de omgeving van het EP.**

### Titratie van een **ZWAK** zuur met een **STERKE** base

We voegen  $\text{NaOH}$  bij  $\text{HAc}$ . Let op: ze hebben beiden dezelfde concentratie.

Gezien één van de twee gebruikte systemen **sterk** is, mogen we een praktisch **volledige omzetting** verwachten.



De **geconjugeerde base**  $\text{Ac}^-$  mogen we nu niet als onbelangrijk beschouwen (**basische eigenschappen**)

opmerking: **pH** wordt **alleen bepaald door een zelfde systeem** ook al zijn er andere zijn er nog andere stoffen met gemoeid ( $\text{HB}_1$  en  $\text{B}_1^-$ ). Hier systeem  $\text{HAc}$  en  $\text{Ac}^-$ .

Omstandigheden tijdens het verloop:

- Enkel **zwak zuur** in oplossing.
  - Verwaarlozen eigendissociatie.
  - pH via benaderende formule.
- Mengsel van het **zwak zuur** en **eigen geconjugeerde base**
  - pH via **bufferformule**
- Al het **zuur omgezet tot geconjugeerde base**
  - pH via formule **zwakke base**
- **Overmaat zwakke base** primeert boven de reeds gevormde zwakke base
  - die overmaat bepaalt 'uitsluitend' de pH van de oplossing

Opvallend: **Kleinere pH-verandering in de omgeving van het EP, maar ook de EP ( $>7$ ) verandert.**

Gilles Callebaut

## Titratie van een ZWAK zuur met een ZWAKKE base

Het zwakke zuur  $HB_1$  ( $pK=4$ ) wordt getitreerd met een zwakke base  $B_2^-$  ( $pK=10$ ).

De reactie is in voldoende mate **aflopend**, want verschil tussen de  $pK$ -waardes  $\geq 6$ .

Zolang er **minder base** wordt toegevoegd **dan** de hoeveelheid **zuur**, blijft er een **kleiner wordende hoeveelheid zwak zuur ( $HB_1$ ) over**.

En deze reageert uitsluitend met zijn eigen geconjugeerde base ( $B_1^-$ ).

Wordt er **meer base** toegevoegd **dan** de hoeveelheid **zuur**, dan ontstaat er een **groeiente overmaat zwakke ( $B_2^-$ ) base**.

En deze reageert uitsluitend met zijn eigen geconjugeerd zuur ( $HB_2$ ).

Omstandigheden tijdens het verloop:

- Enkel **zwak zuur ( $HB_1$ )** in oplossing.
  - eigendissociatie niet te verwaarlozen.
  - dus we maken eigenlijk een fout door gebruik te maken van de formule voor een zwak zuur.
- **Buffersysteem van het 1<sup>ste</sup> zuur-base systeem.**
  - ook hier niet volledig correct bij het gebruik van de pH via **bufferformule**
- **Amfolyt systeem tussen  $B_1^-$  en  $HB_2$** 
  - pH via formule **zwakke base**
- **Bufferoplossing door het 2<sup>de</sup> zuur-base systeem**

Opvallend: **Nog Kleinere pH-verandering** in de **omgeving van het EP, maar ook de EP (>7) verandert.**

*De pH-sprong bij een titratie neemt toe naarmate de gebruikte zuren en basen STERKER zijn en de gebruikte oplossingen MEER geconcentreerd zijn.*

## Zuur-base indicatoren

Een indicator is zelf een **zwak geconjugeerd zuur-base systeem**.



De concentratie van de indicator is in die mate beperkt dat de pH van de getitreerde oplossing er op geen enkel ogenblik door wordt beïnvloed.

Omgekeerd zak de verhouding 'zure tot basische vorm' van de indicator wel worden bepaald door de pH van de oplossing.

$$pH = pK_{HLn} + \log \frac{[Ln^-]}{[HLn]}$$

$$\frac{[Ln^-]}{[HLn]} = 10^{pH - pK_{HLn}}$$

Bij begin van de titratie is de pH zeer laag (niet hoger dan 3)

$$\frac{[Ln^-]}{[HLn]} = 10^{3-7} = 10^{-4}$$

Net voorbij het EP (verhouding om gekeerd)

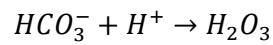
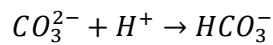
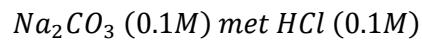
$$\frac{[Ln^-]}{[HLn]} = 10^{11-7} = 10^4$$

Hoe groter de pH-sprong, hoe minder goed de  $pK_{HLn}$  dient aan te sluiten bij de pH van het EP.

Wanneer we te maken hebben met zwakkere systemen waarbij de pH-spring kleiner is wordt de keuze van de indicator steeds kritischer.

## Titratie van een meerwaardig zuur-base systeem

De omzetting gebeurd nu in twee stappen en we bekomen aldus twee EP 's.



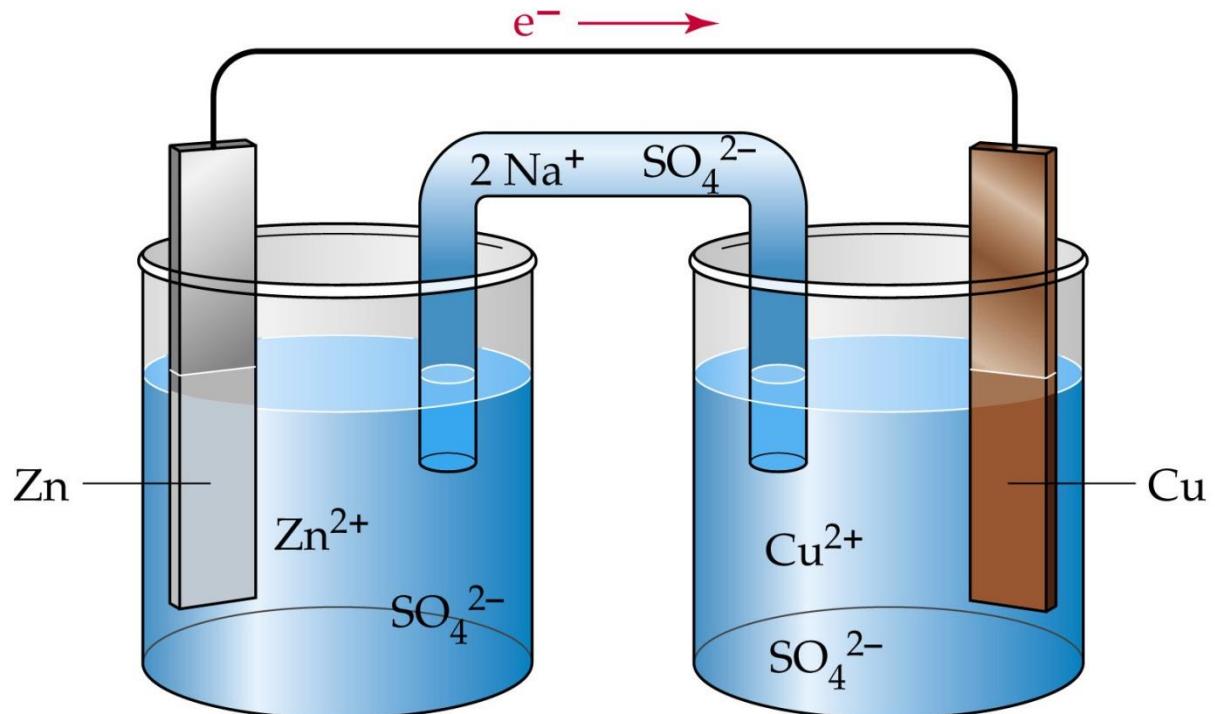
Omstandigheden tijdens het verloop:

- Zwakke 2waardige base
- Buffersysteem van het 1<sup>ste</sup> zuur-base systeem.
- Amfolyt systeem
- Bufferoplossing door het 2<sup>de</sup> zuur-base systeem
- Overmaat sterk zuur

# H9:

## Evenwichten voor Oxidantia en Reductantia

Principe van een elektrochemische cel



## Afspraken en definities i.v.m. evenwichten

Omwille van het thermochemische principe zal zich een evenwicht instellen waarbij het systeem streeft naar de laagst mogelijke Gibbs Vrije Energie.

Meest entropische kant Hoogste oxidatiegraad		Meest enthalpische kant Laagste oxidatiegraad	
$Zn^{2+}$	$+ 2 e^-$	$\rightleftharpoons$	$Zn$

- Reductie
  - Opname van elektronen
  - Oxidatiegraad wordt verlaagd (verminderd of gereduceerd)
  - Oxidans, omdat het zelf een ander bestanddeel oxideert
    - Het deeltje dat de elektronen opneemt
- Oxidatie
  - Verliezen van elektronen
  - Oxidatietrap wordt verhoogd
  - Reductans, omdat het zelf iets anders reduceert
    - Het deeltje dat elektronen verliest

Een oxidans en een reductans zijn complementair met elkaar.

Het verband wordt een geconjugeerde reductie-oxidatie-paar of een **geconjugeerde redoxpaar** genoemd.

OXIDANS	+	ELEKTRONEN	$\rightleftharpoons$	REDUCTANS
Neemt $e^-$ op en wordt gereduceerd				Geeft $e^-$ af en wordt geoxideerd
Heeft hogere oxidatietrap en verlaagt in oxidatietrap				Heeft lagere oxidatietrap en verlaagt in oxidatietrap
	$Ox$	$+ n e^-$	$\rightleftharpoons$	$Red$

Evenwichtsconstante  $K_c$ :

- Een grote waarde
  - Evenwicht sterk naar rechts gelegen
  - De oxidans wil heel graag elektronen opnemen
  - **Sterk oxidans**
  - Het bijhorende **geconjugeerde reductans** is dan **zwak**
- Een kleine waarde
  - **Sterk reductans**
  - **Zwak** bijhorend **geconjugeerde oxidans**

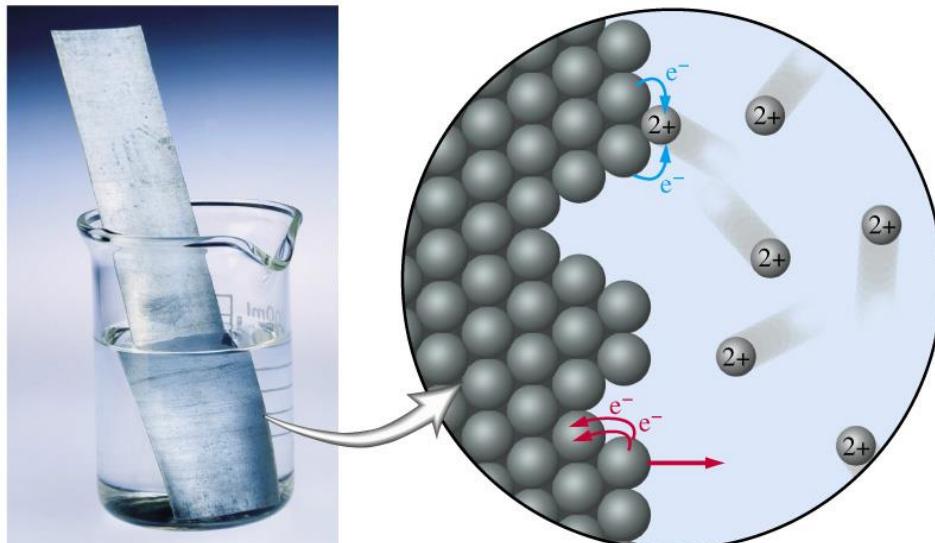
## Elektropotentiaal in relatie tot de evenwichtsligging

Een combinatie van een metaal in evenwicht met ionen van dat metaal noemen we een **elektrode** of **halfcel**.

Een ladingsverschil tussen metaal en oplossing zorgt voor een **potentiaalverschil**. Wat nadien dan weer zorgt voor een **evenwichtspotentiaal** wanneer de opgebouwde potentiaalverschil de drang om nog verder op te lossen precies compenseert.

Wanneer  $K_c$  klein is (dus naar **links gelegen** evenwicht) wordt de **elektrode negatief** geladen.

Wanneer  $K_c$  groot is (dus naar **rechts gelegen** evenwicht) wordt de **elektrode positief** geladen.

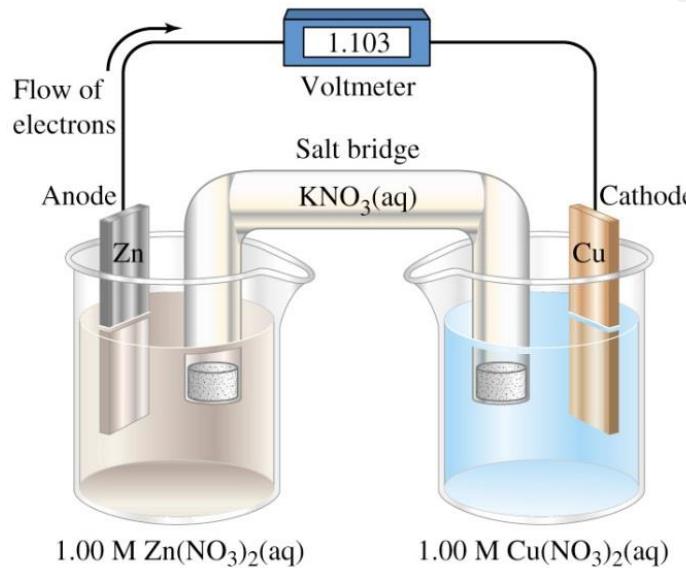


## Celpotentiaal

We maken een **elektrochemische cel** wanneer we een Cu-elektrode en een Zn-elektrode combineren.

Beide elektrolytoplossingen verbinden we met een elektrolytbrug, zodat ze geleidend met elkaar verbonden zijn.

AFSPRAAK: positieve elektrode rechts, negatieve elektrode links.



Elk van de twee elektroden vormt een **halfcel** en door de combinatie vormt zich een potentiaalverschil, **celpotentiaal**.

$$E_{cel} = E_R - E_L$$

Dit is altijd positief! (mits de afspraak te volgen)

## Galvanische celwerking

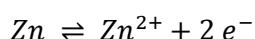
Vervangen we de voltmeter door een kleiner weerstand (lamp) dan zal de heersende potentiaalverschil tussen de geleiders aanleiding geven tot het vloeien van een elektrische stroom waarbij duidelijke chemische omzettingen zullen optreden.

Dit noemen we een **elektrochemische reactie**, waarbij de cel arbeid levert.

De elektronen kunnen via de elektrische geleider nu wegvloeien vanuit de **negatief geladen Zn-draad** naar de **positief geladen Cu-draad**. Er ontstaat **elektrische stroom**.

### Anodische oxidatiestroom.

Doordat de Zn-elektronen verdwijnen, kunnen meer Zn-atomen elektronen vrijmaken.



### Kathodische reductiestroom.

Doordat de Cu-elektronen worden afgevoerd, kunnen meer  $Cu^{2+}$ -atomen zich op de elektrode afzetten.



### Verschil twee deelreacties

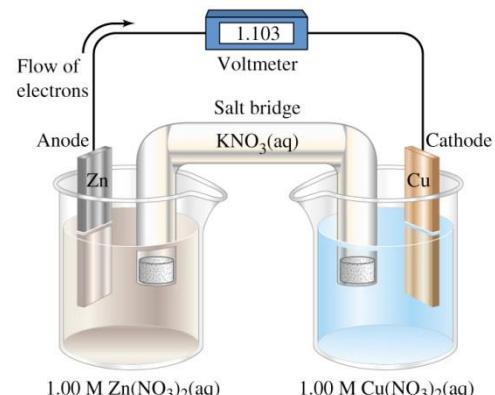


Uiteraard zijn kathodische reductiestroom en anodische oxidatiestroom even groot aangezien ze betrekking hebben op eenzelfde stroomkring.

De stroomkring is nog niet gesloten want de negatieve ladingen moeten nog via de twee oplossingen en de zoutbrug terug vloeien van rechts naar links.

Dit doen de ionen van de elektrolyt-oplossing.

Negatieve ionen stromen van rechts naar links, positieve ionen van links naar rechts. (de beiden zijn mogelijk)



Het evenwicht van de totale elektrochemische reactie ligt ver naar rechts.

Dus zal deze stroom geven tot nagenoeg alle producten links zijn weg gereageerd.

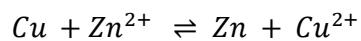
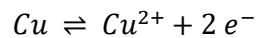
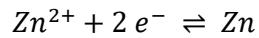
Een reactie die doorgaat naar rechts, wordt gekenmerkt door  $\Delta G < 0$ , wat ook de nuttige arbeid voorstelt.

Als deze reactie puur chemisch doorgaat in één reactievat zal de vrijgestelde Gibbs Vrije Energie niet als elektrochemische arbeid benut worden maar als warmte (een minder nuttige energievorm).

## **Elektrolytische celwerking**

Vervangen we nu de verbruiker door een uitwendige spanning die groter is dan het inwendig potentiaalverschil, dan worden de elektronen gedwongen in tegengestelde zin te stromen.

De richting van de twee halfreacties worden omgekeerd.



Elektrische arbeid wordt nu opgeslagen als chemische energie.

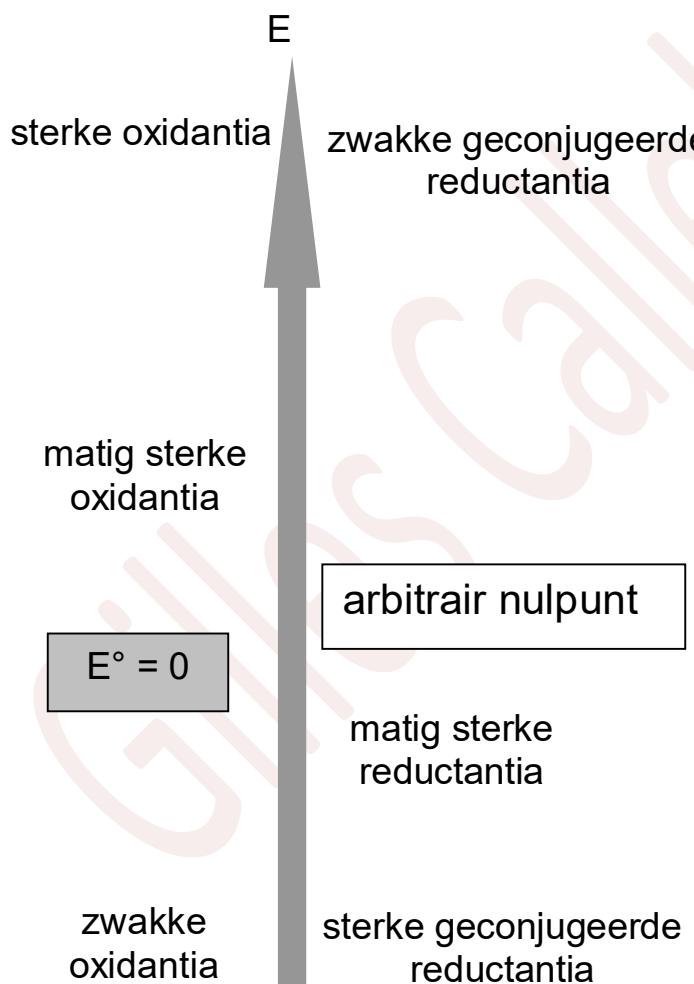
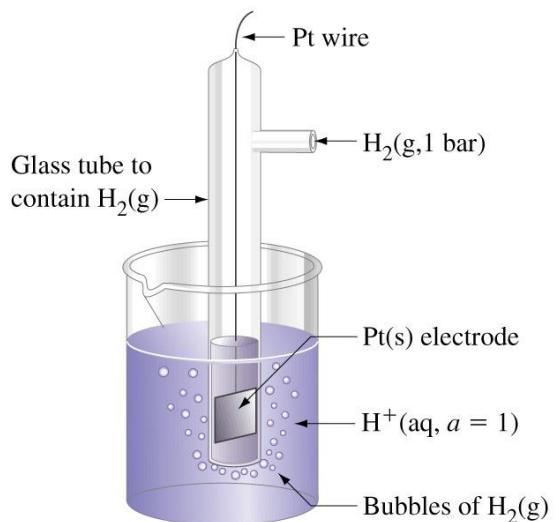
In een galvanische cel verplaatsen de elektronen zich spontaan van de meest negatieve naar de meest positieve elektrode.

## Standaard elektrodepotentiaal

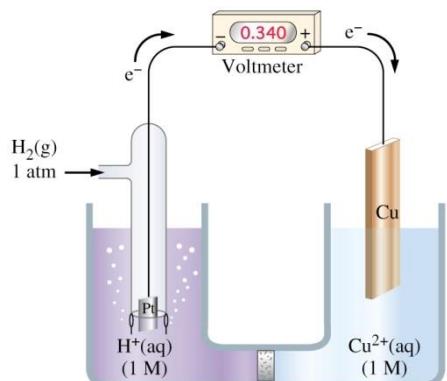
### De standaard waterstof elektrode (SHE)

De inertie Pt-draad is nodig om de verbinding met een voltmeter te realiseren, omdat beide geen geleidende verbinding vormen.

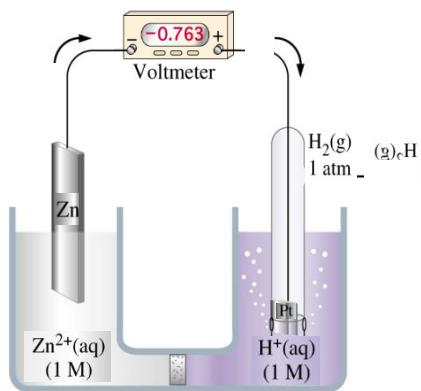
Per definitie stellen we  $E^\circ_{SHE} = 0 V$ .



## Standaardpotentialen versus SHE-elektrode



Opmerking:  $\text{H}_2(\text{g})$  in 1 bar!



### Algemene opmerking:

Elektronen verplaatsen zich niet in de oplossing, enkel in een geleider (metaal) en de elektronenmantel.

## Betekenis van de standaardpotentiaal

Een **hoge waarde voor  $E^\circ$**  (sterk positief) geeft aan dat we te maken hebben met een **sterk oxidans**, een **lage waarde** (sterk negatief) geeft aan dat we zitten met een **zwak oxidans**.

Gezien  $\Delta G$  voor een spontane reactie intrinsiek negatief is en een geleverde arbeid als positief wordt gedefinieerd:

$$-\Delta G = A$$

Waarbij  $A = n F \Delta E$ , 1 mol elementaire deeltjes met een lading F [C/mol] voor een n-waardig ion.

Bij standaardvoorwaarden wordt dit:

$$-\Delta G = n F \Delta E^\circ$$

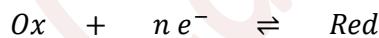
We weten bovendien ook dat:

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_{ev}$$

$$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln k_{ev}$$

$$\Delta E^\circ = \frac{0.0591}{n} \log k_{ev}$$

Voor een willekeurig redoxsysteem:



$$E^\circ_{Ox/Red} = \frac{0.0591}{n} \log k_{Ox/Red}$$

### Belangrijke opmerking:

Niet-oplosbare en niet-gasvormige componenten in een evenwichtsreactie worden niet opgenomen in de uitdrukking voor de evenwichtsconstante.

(Gas in bar en oplossing in mol/l.)

De uitdrukking voor de evenwichtsconstanten van Cu en Zn worden aldus:

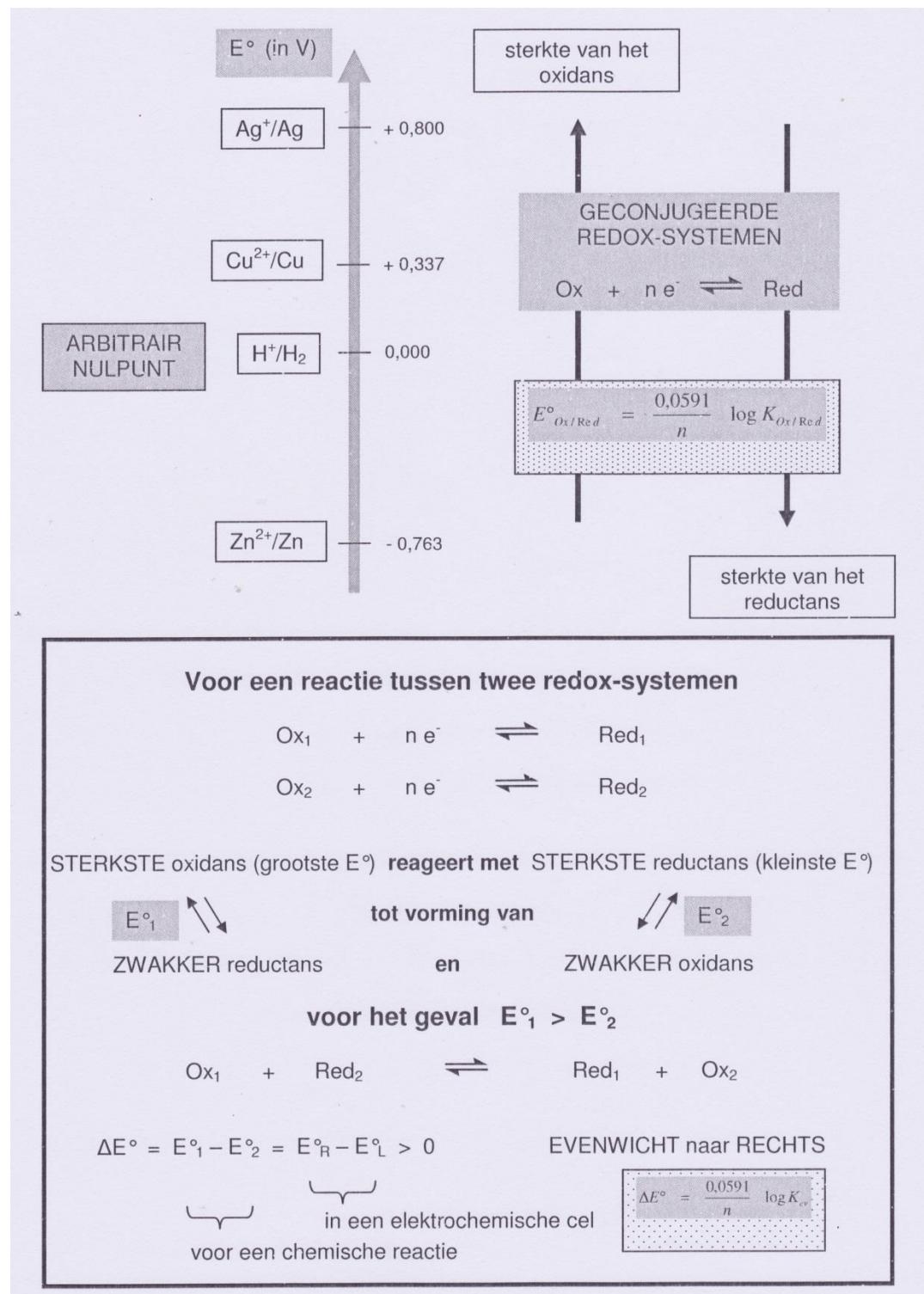
$$K_{Zn^{2+}/Zn} = \frac{1}{[Zn^{2+}]} \quad K_{Cu/Cu^{2+}} = \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$K_{ev} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad \text{in analogie met} \quad \Delta E^\circ = E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$$

## Standaardpotentiaal voor willekeurige redoxsystemen

Voor systemen waarbij het begrip potentiaal volledig haar fysische betekenis verliest, blijven nog altijd de (ontastbare) begrippen 'potentiaal' en 'standaard potentiaal' tenvolle hun chemische betekenis behouden als aanduiding voor de richting van een reactie en de ligging van het evenwicht.

### Algemene samenvatting



## Potentiaalbetrekking van Nernst

Wanneer we een cel bouwen met daarin willekeurige beginconcentraties of partieeldrukken:

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K} = -nF \Delta E$$

$$RT \ln K - RT \ln Q = nF \Delta E$$

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{Q}$$

Bij constante temperatuur van 25°C:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{Q}$$

Wetende dat Q de verhouding voorstelt van het product van de con. (partieeldrukken) van de producten rechts (tot de macht gelijk aan het voortgetal) tot het product links (ook rekening houdend met gas en voortallen) zodat

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0.0591}{n} \log \frac{\text{alles links}}{\text{alles rechts}}$$

**Belangrijke opmerking:**

opgeloste stoffen in mol/l.

partieeldrukken in bar.

Voor alle andere reactiecomponenten wordt een 1 geschreven.

De concentraties worden geschreven met ronde haakjes ( ) want het gaat immers over de beginconcentraties die in een galvanische cel aanwezig zijn voordat de cel stroom heeft geleverd.

**Merk op hoe sterk de uitdrukking lijkt op de bufferformule.**

$$pK_z = -\log K_z \quad E^\circ_{Ox/Red} = \frac{0.0591}{n} \log k_{Ox/Red}$$

Het verschil in teken heeft te maken met het feit dat een zuur-base evenwicht werd gedefinieerd voor het **afsplitsen** van  $H^+$  en een redoxevenwicht voor het **opnemen** van elektronen.

## Relatie: Evenwicht, Thermochemische en elektrochemische reacties

$Q/K$	$\Delta G$	$\Delta E$	Spontane reactie
<1	<0	>0	Naar rechts
>1	>0	<0	Naar links
=1	=0	=0	geen

$$RT \ln \frac{Q}{K} = \Delta G = -nF \Delta E$$

$K$	$\Delta G^\circ$	$\Delta E^\circ$	evenwichtsligging
>1	<0	>0	Naar rechts
<1	>0	<0	Naar links
=1	=0	=0	In het midden

$$-RT \ln K_{ev} = \Delta G^\circ = -nF \Delta E^\circ$$

## Te volgen logica bij het oplossen van oefeningen

### Elektrochemische cel die nog GEEN stroom heeft geleverd

$$E_R = E^{\circ}_{Ox_1/Red_1} + \frac{0.0591}{n_1} \log \frac{(Ox_1)}{(Red_1)}$$

$$E_L = E^{\circ}_{Ox_2/Red_2} + \frac{0.0591}{n_2} \log \frac{(Ox_2)}{(Red_2)}$$

$$\Delta E = E_{cel} = E_R - E_L$$

### Elektrochemische cel die WEL stroom heeft geleverd tot EVENWICHT

$$\Delta E = 0$$

$$E_R = E_L$$

$$E^{\circ}_{Ox_1/Red_1} = \frac{0.0591}{n_1} \log \frac{[Red_1]}{[Ox_1]}$$

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{Ox_1/Red_1} - E^{\circ}_{Ox_2/Red_2} = \frac{0.0591}{n_1 * n_2} \log \frac{[Red_1]^{n_2} [Ox_2]^{n_1}}{[Red_2]^{n_1} [Ox_1]^{n_2}} = \frac{0.0591}{n_1 * n_2} \log K_{ev}$$

Voor een reactie tussen 2 redoxsystemen die NIET doorgaat in een cel maar in één enkele oplossing (chemische omstandigheden):

Reactie evolueert steeds naar EVENWICHT

Wanneer de reactie voldoende aflopen is:  $K_{ev} \gg 1$  of  $\Delta E \gg 0$

Eerst zoeken naar het BEPERKEND REAGENS en de potentiaal van de oplossing berekenen a.d.h.v. het redoxsysteem waarvoor Ox en Red nog samen in oplossing overblijven.

## Toepassingen van elektrochemische cellen

### Spanningsreeks van de metalen

Een tabel met reductiereacties van metalen in evenwicht met hun metaalion, gerangschikt van de grootste tot de kleinste reductiepotentiaal

$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	$E^0 = 1,50 \text{ V}$
$\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	$E^0 = 0,80 \text{ V}$
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$E^0 = 0,34 \text{ V}$
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	$E^0 = -0,25 \text{ V}$
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	$E^0 = -0,44 \text{ V}$
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	$E^0 = -0,76 \text{ V}$
$\text{Na}^+ + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	$E^0 = -2,71 \text{ V}$

Dit betekent dat ieder metaalion uit de reeks in staat is om ieder ander lager gelegen metaal te oxideren.

Anderzijds zal ieder metaal een hoger geplaatst metaalion kunnen reduceren.

Hoe hoger in deze reeks, hoe meer edel het metaal.

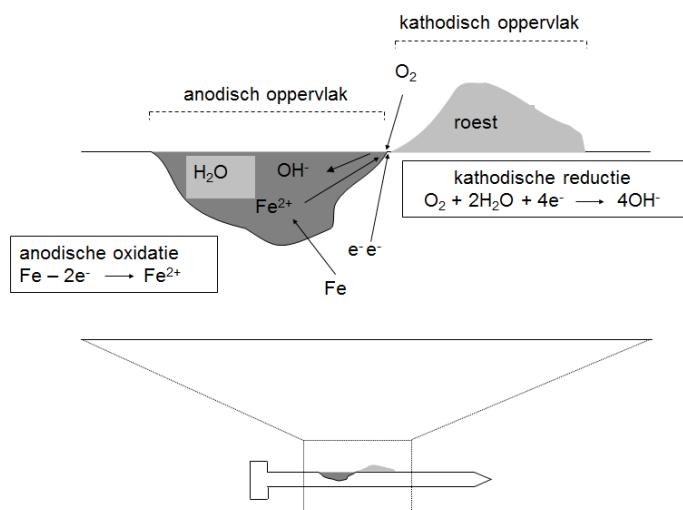
### Corrosie en beschermingsmethoden

Gezien ijzer vrij laag staat in de spanningsreeks is het een weinig edel metaal en is het hierdoor sterk onderhevig aan corrosie (roesten).

Elektrochemische corrosie treedt op via tussenkomst van water, waarbij een elektrochemische cel opgebouwd wordt.

Aan het **anodische oppervlak** wordt Fe geoxideerd tot  $\text{Fe}^{2+}$

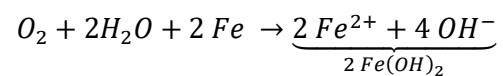
Die vrijgemaakte elektronen migreren naar het oppervlak, precies naar de plaats waar de metaalfase, de waterige fase en lucht met elkaar contact maken.



Aan het **kathodische oppervlak**, worden de elektronen gretig opgenomen door de zuurstofmoleculen uit de lucht.

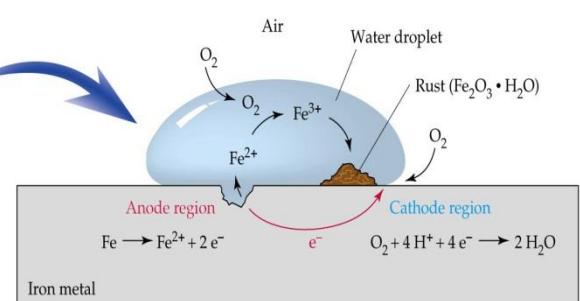
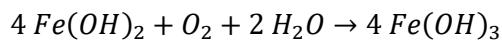
De stroomkring wordt gesloten doordat de gevormde  $\text{OH}^-$  ionen overgaan in de waterfase en de gevormde  $\text{Fe}^{2+}$  ionen migreren naar het metaaloppervlak.

De totale reactie:



Gilles Callebaut

Door verder rechtstreekse chemische inwerking (buiten de elektrochemische cel) van in water opgeloste  $O_2$  wordt vervolgens roest gevormd



### Bescherming via minder edelmetaal

We kunnen de corrosie van Fe verhinderen door een elektrisch geleidende verbinding te realiseren met een minder edel metaal.

Hierdoor zullen de elektronen die door de luchtzuurstof van Fe oorspronkelijk werden weggenomen, onmiddellijk worden aangevuld via het minder edele metaal (=opofferingsmetaal).

Er worden dus  $Mg^{2+}$  ionen gevormd i.p.v.  $Fe^{2+}$  ionen.

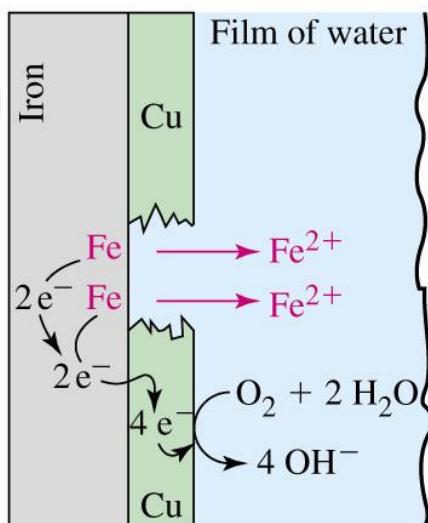
### Bescherming via meer edel metaal (elektroplating)

We bedekken het metaal met een meer edel metaal die veel minder onderhevig zijn aan oxidatie of anderzijds door thermische afzetting van Zn (galvaniseren).

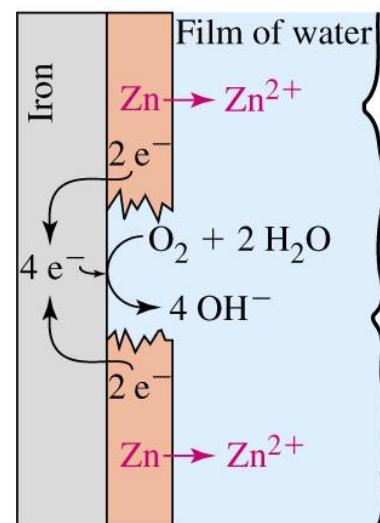
Nadeel is dat na het beschadigen van de beschermlaag de corrosie niet enkel opnieuw kan doorgaan, de aanwezige  $Cu^{2+}$  of  $Sn^{2+}$  ionen zullen het proces van oxideren van Fe bovendien bevorderen.

### Galvaniseren

Hoewel Zn nog minder edel is dan Fe, heeft het als voordeel dat de gevormde ZnO-laag goed hecht op het metaaloppervlak zodat het het onderliggende metaal dus goed afschermt van zuurstof. Bij een beschadiging herstelt de laag zich door vorming van vers ZnO. (Ook aluminium heeft gelijkaardige eigenschappen)



(a) Copper-plated iron

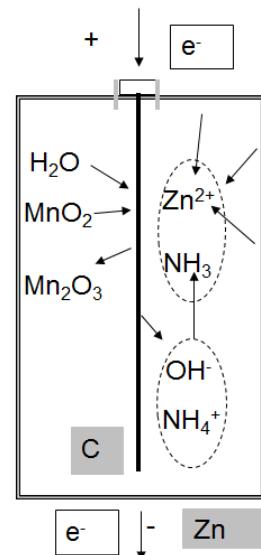
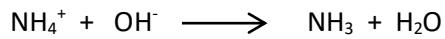
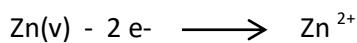


(b) Galvanized iron

## Galvanische cellen

### De droge batterij of Leclanche element

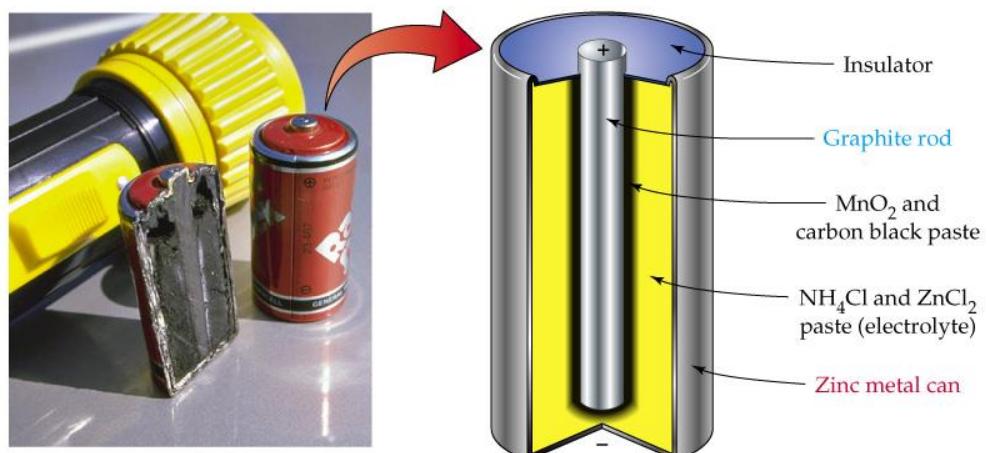
Anode: zinken omhulsel  
 kathode: koolstofstaafje  
 Elektrolyt:  $MnO_2$ ,  $ZnCl_2$  en  $NH_4Cl$



We zien duidelijk dat  $Zn^{2+}$  en  $OH^-$  worden weggenomen. Het evenwicht wordt dus extreem ver naar rechts getrokken waardoor de reactie aflopend wordt.

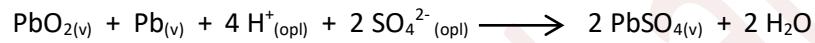
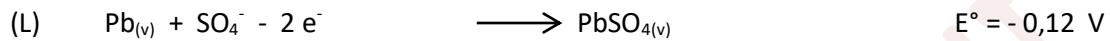
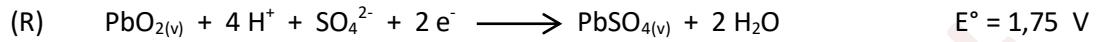
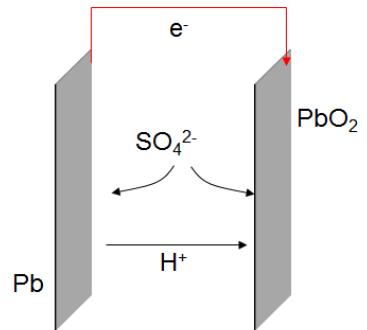
De batterij kan stroom leveren totdat  $MnO_2$  of  $Zn$  volledig zijn opgebruikt.

Deze batterij komt niet in aanmerking voor herlading doordat de reactiesequentie niet kan omgekeerd worden.



## De loodaccumulator

- Aan de anode: oxidatie van Pb-metaal  
 Aan de kathode: reductie van vast  $\text{PbO}_2$   
 Elektrolyt:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , elektrische geleiding door zijn ionen



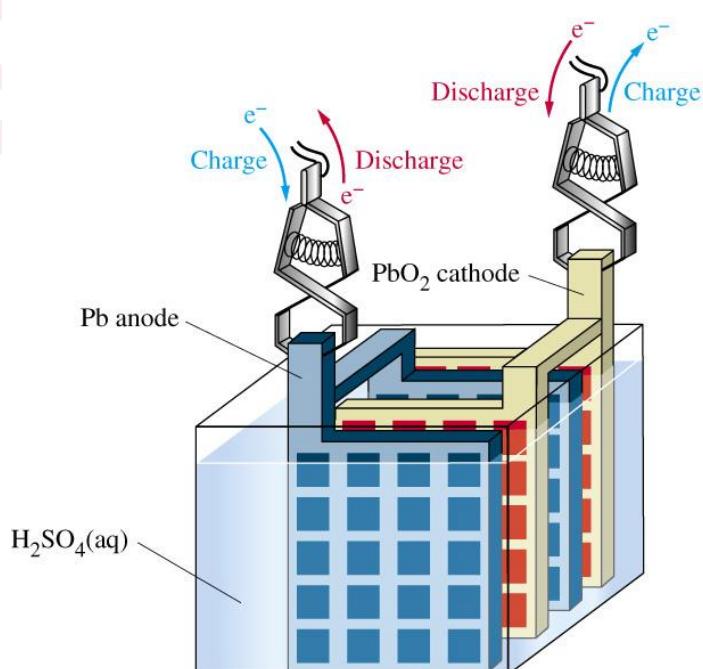
De celpotentiaal wordt bepaald door

$$E_{cel} = \Delta E^\circ + \frac{0.0591}{2} \log(H^+)^4(SO_4^{2-})^2$$

Dit type van batterij kan wel herladen worden.

Bij het herladen kunnen soms storende nevenreacties optreden zoals elektrolyse van water waarbij  $H_2$  kan vrijkomen.

Wanneer het heropladden niet gebeurt met 100% stroomrendement zal na verloop van tijd de concentratie aan zwavelzuur in de cel afnemen waardoor de celpotentiaal daalt.



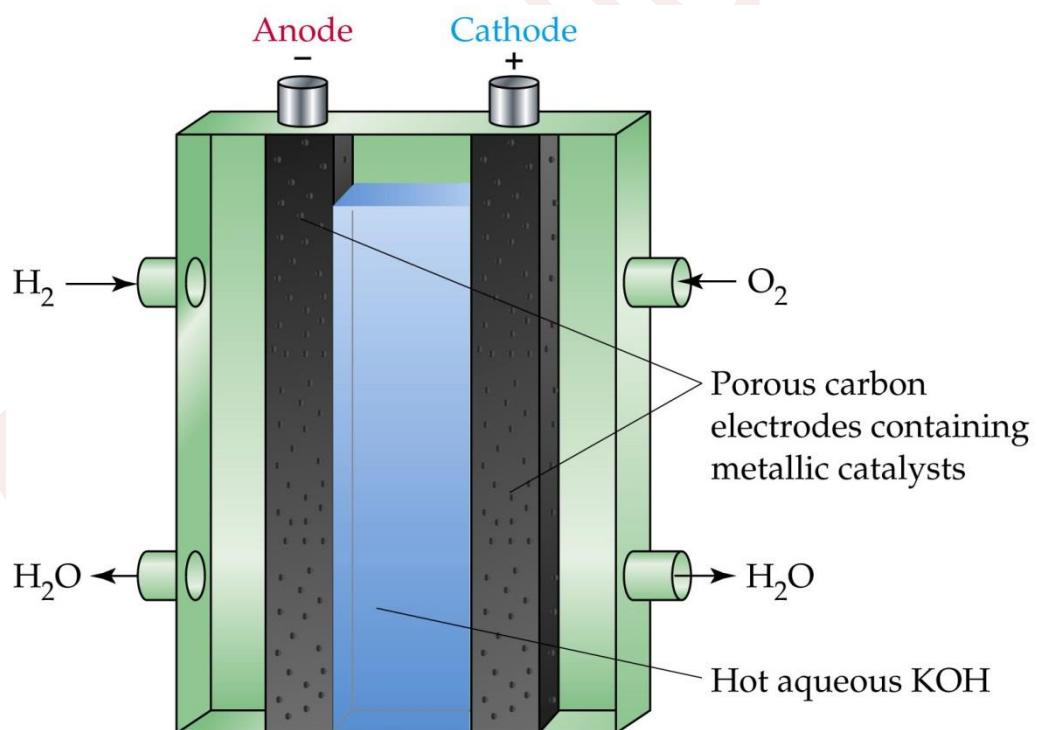
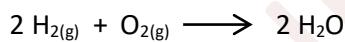
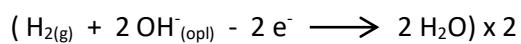
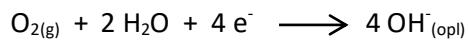
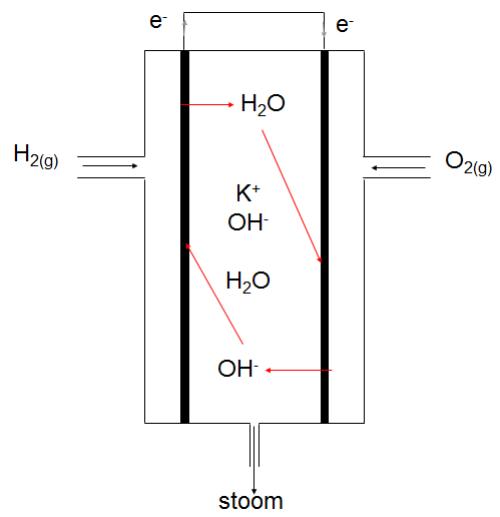
## De brandstofcel

Twee kamers van poreuze koolstof zijn gedompeld in een waterige oplossing van KOH.

**H<sub>2</sub>-gas** stroomt binnen in het **anodekamer** en

**O<sub>2</sub>-gas** gelijktijdig in de **kathodekamer**.

De koolstof is behandeld met een dun laagje paraffine en geïmpregneerd met katalysatoren (Pt en Pd in de H<sub>2</sub>-elektrode en Ag<sub>2</sub>O en CoO in de O<sub>2</sub>-elektrode).

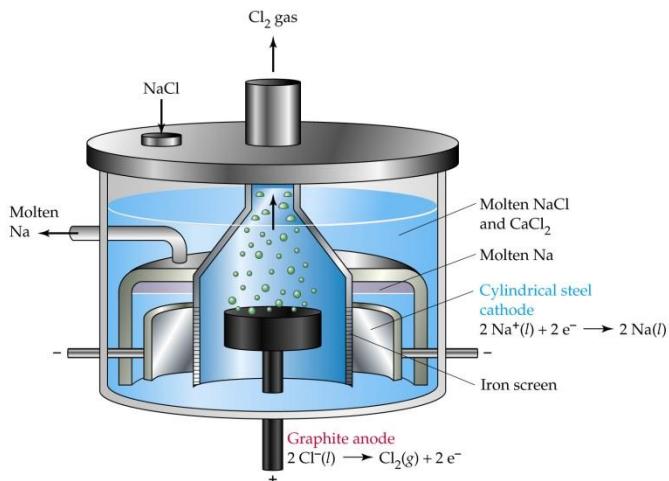


## Elektrolyse

### Elektrolyse vanuit gesmolten toestand

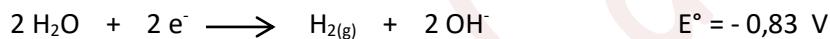
In spontane richting zal  $\text{Cl}_2$  elektronen opnemen en Na elektronen afstaan.

NaCl zal dus elektrolytisch ontbonden worden.



### Elektrolyse vanuit waterige oplossing

Wanneer we nu NaCl oplossen in water moeten we rekening houden met de **reductie** van water aan de **kathode** en de **oxidatie** van water aan de **anode**.

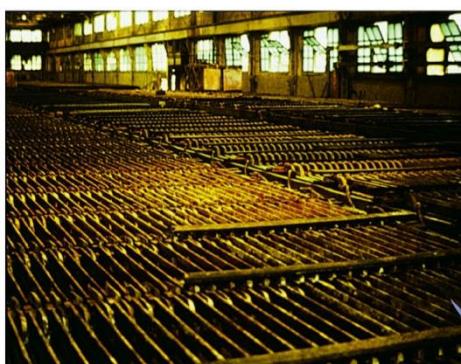


Water blijkt een sterkere oxidans te zijn dan  $\text{Na}^+$  en zullen de elektronen bijgevolg opgenomen worden door water:

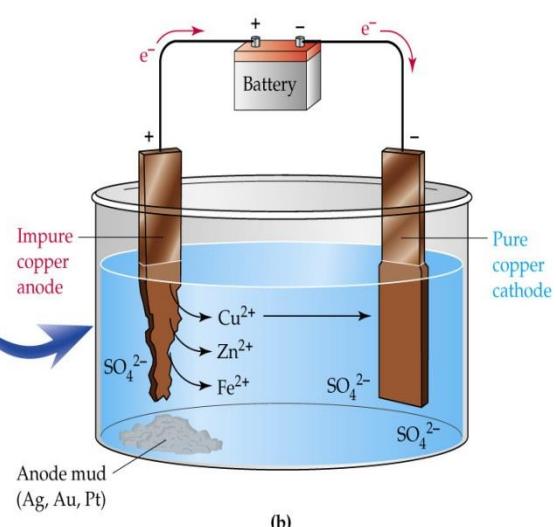


$\text{O}_2$  en  $\text{Cl}_{2(g)}$  zijn ongeveer vergelijkbare sterke oxidans en bijgevolg zullen  $\text{Cl}^-$  en water in ongeveer vergelijkbare mate hun elektronen dienen af te geven.

### Opzuiveren van Cu-metaal



Gille



## Kwantitatieve aspecten van elektrolyse

De hoeveelheid van een bestanddeel dat door elektrolyse kan worden afgezet, wordt beschreven door de **wet van Faraday**.

$$\# \text{ mol} = \frac{I \Delta t}{n F}$$

$$\# \text{ g} = r.a.m * \frac{I \Delta t}{n F}$$