

Chemie

1ste Ba Fysica en Sterrenkunde

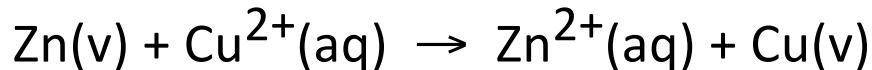
Elektrochemie

Elektrochemie

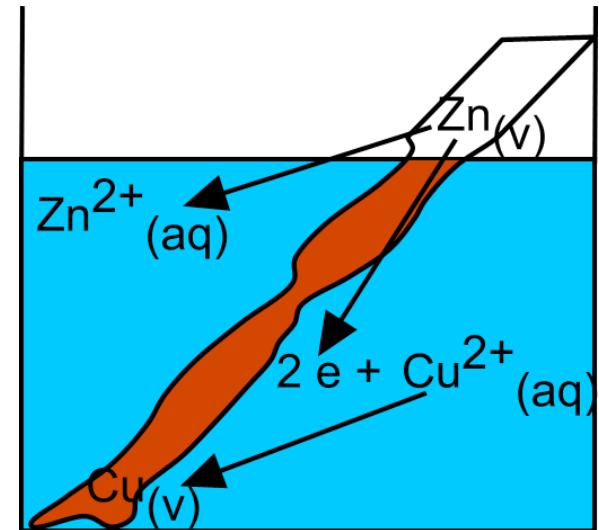
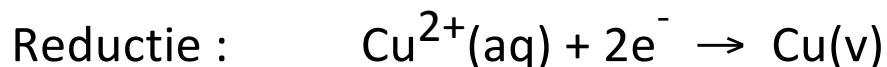
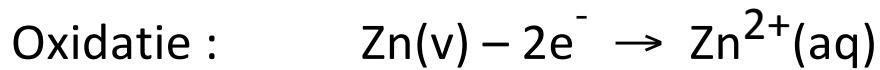
- **Elektrochemie:** studie relaties tussen chemische veranderingen (reacties) en elektrische (nuttige) arbeid
- Gebruik van **elektrochemische cellen**, waarin redoxreacties plaatsvinden
- **Galvanische/Volta-cel** (batterij): spontane redoxreacties; levert nuttige arbeid
- **Elektrolytische cel:** niet-spontane reacties; elektrische arbeid gebruikt

Galvanische cellen

- Redoxreactie:



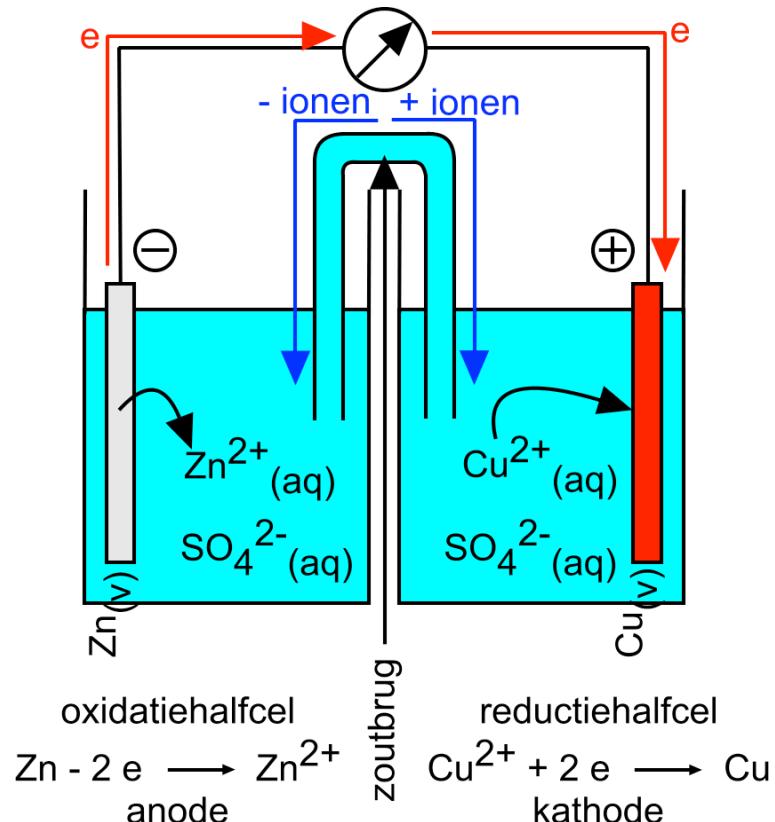
- 2 deelreacties:



- Elektronen worden uitgewisseld waar fysisch contact tussen $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ en Zn(v)
- Hier: GEEN nuttige arbeid!

Galvanische cellen

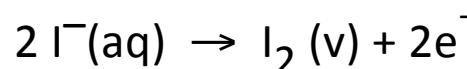
- Galvanische cel/Volta-cel:
 - 2 halfcellen
 - 1 deelreactie/halfcel
- Halfcellen **inwendig** verbonden door zoutbrug
- Zoutbrug: gel gedrenkt in KNO_3 of NH_4NO_3
- Halfcellen **uitwendig** verbonden door (metallische) geleider
- Hier: WEL nuttige arbeid!



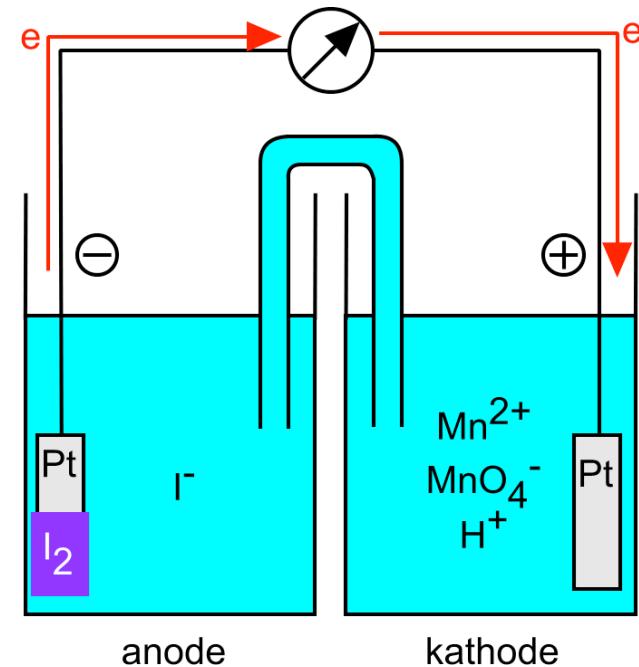
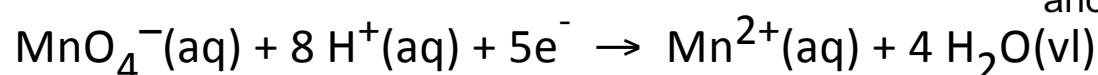
Galvanische cellen

- Zn/Cu-galvanische cel: Zn- en Cu-elektroden zijn **actieve elektroden**
- **Inactieve/inerte elektroden:**
vb. Pt(v), C(grafiet, v)

anode halfcel

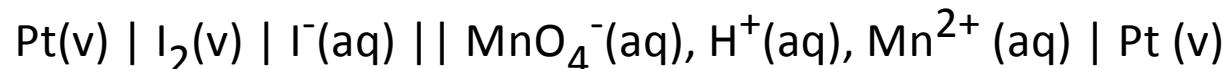


kathode halfcel



Galvanische cellen

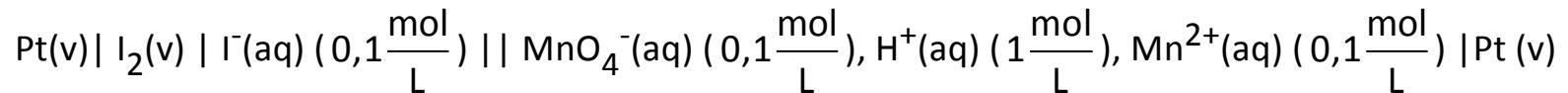
- **Notatie Galvanische cel:**



- **Oxidatiehalfcel:** links
- **Reductiehalfcel:** rechts
- **|| :** scheiding halfcellen
- **| :** fasegrens (v, vl, aq, v)
- **Elektroden:** uiterst links en rechts

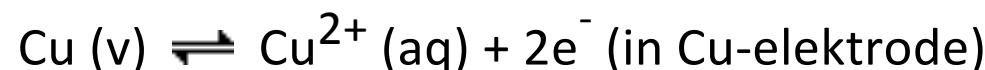
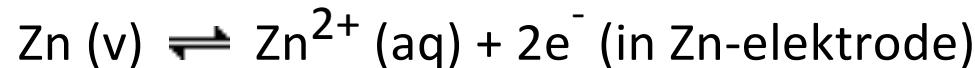
Galvanische cellen

- **Componenten in oplossing:** aanduiden molaire concentraties



Galvanische cellen

- **Elektromotorische kracht (EMK) of celspanning E_{cel} :**
- Stel Zn/Cu-galvanische cel waarbij elektroden NIET verbonden zijn:



- Zn geeft *makkelijker elektronen af* dan Cu (evenwicht meer naar rechts!)
- *Elektronendruk* in Zn-halfcel > Cu-halfcel
- Manifesteert zich als EMK of E_{cel}

Galvanische cellen

- Wanneer elektroden in Zn/Cu-galvanische cel WEL verbonden worden:
 - Elektronen stromen van Zn-halfcel → Cu-halfcel
 - $\Delta G < 0$ (spontaan);
 - Gibbs vrije E -verandering → E_{kin} elektronen
 - E_{kin} → elektrische arbeid (nuttige arbeid!)
- SI-eenheid spanning = **volt (V)**:
 - celspanning = 1 V; wanneer arbeid van 1 J wordt geleverd door verplaatsing van lading van 1 coulomb (C)

$$1 \text{ V} = 1 \frac{\text{J}}{\text{C}}$$

Galvanische cellen

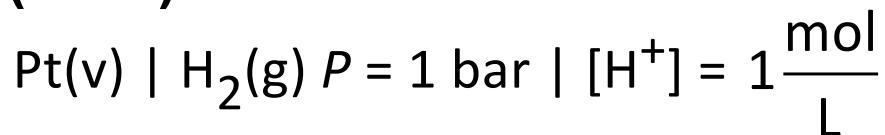
- **Standaardcelspanning E_{cel}^0 of standaard EMK:**
 - wanneer alle reagentia en reactieproducten aanwezig zijn onder **standaardcondities**, met eigenschappen van ideale oplossing
- Cu / Zn-galvanische cel

$$E_{\text{cel}}^0 = 1,10 \text{ V} \text{ als } [\text{Cu}^{2+}] \text{ en } [\text{Zn}^{2+}] = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

- Galvanische cel levert spontaan elektrische stroom tot $E_{\text{cel}} = 0 \text{ V}$ of $\Delta G = 0$ (evenwicht!)

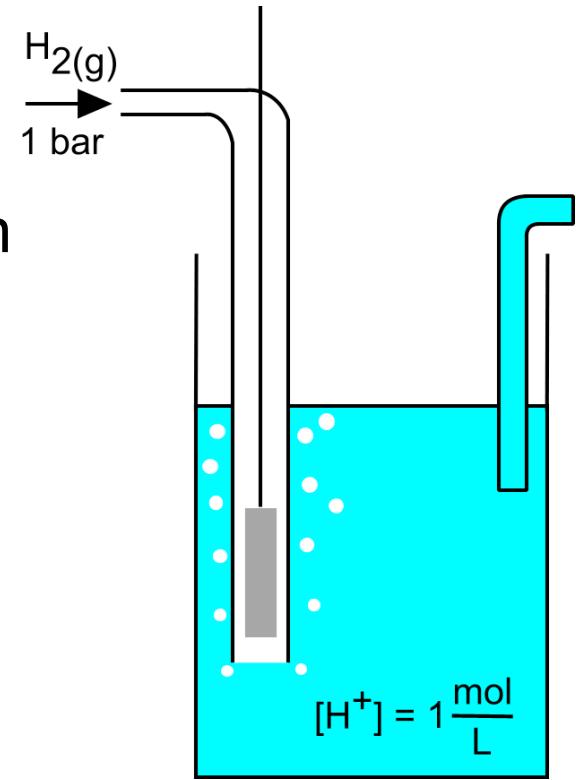
ElektrodepotentiaLEN

- **Halve-celpotentiaal of elektrodepotentiaal** = celspanning halfcel
- Elektrodepotentiaal halfcel enkel te meten t.o.v. 2de halfcel
→ arbitrair potentiaal toekennen aan (referentie)elektrode
- **Standaardwaterstofelektrode (SHE):**



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0,000 \text{ V}$$

(25 °C)



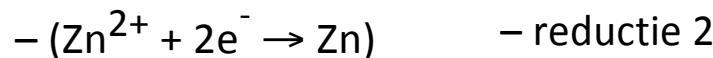
Elektrodepotentialen

- Stel: galvanische cel opgebouwd met SHE en Zn/Zn²⁺ halfcel, met [Zn²⁺] = 1 M
- Spontane celreactie (experimenteel):



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

- Deelreacties:



- Conventie: halfreacties als **reductie** schrijven!!

Elektrodepotentialen

- Dan gilt:

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = E_{\text{red}_1}^{\circ} - E_{\text{red}_2}^{\circ}$$

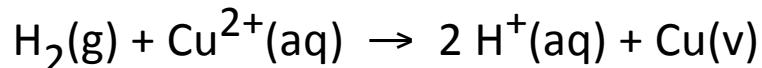
$$0,762 \text{ V} = E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$$

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

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

Elektrodepotentialen

- Stel: galvanische cel opgebouwd met SHE en Cu/Cu²⁺ halfcel, met [Cu²⁺] = 1 M
- Spontane celreactie (experimenteel):



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

- Deelreacties:



Elektrodepotentialen

- Dan gilt:

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = E_{\text{red}_1}^{\circ} - E_{\text{red}_2}^{\circ}$$

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

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

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

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

Elektrodepotentialen

- Halfreacties met **meest negatieve E^0** : minste neiging om door te gaan als reductie
- Halfreacties met **meest positieve E^0** : grootste neiging om door te gaan als reductie
- Hoofdcomponenten links van evenwicht: **oxidantia**
- Hoofdcomponenten rechts van evenwicht: **reductantia**

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

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

Elektrodepotentialen

- De E^0 -waarden kunnen gebruikt worden om:
 - E^0_{cel} te berekenen van een galvanisch element, opgebouwd met 2 halfreacties
 - te bepalen in welke **richting** een redoxreactie spontaan zal doorgaan

Toepassing 14.1

Een galvanische cel wordt geconstrueerd met een Pb-elektrode en een PbO_2 -elektrode, beide gedompeld in H_2SO_4 (aq) en in contact met PbSO_4 (v).

De reductiehalfreacties zijn :



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

E_{cel}° is dan gelijk aan:

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

Toepassing 14.3

Welke reactie gaat spontaan door als Cl_2 en Br_2 toegevoegd worden aan een oplossing die zowel Cl^- als Br^- bevat (onder standaardcondities) ?

De mogelijke reductiereacties zijn :



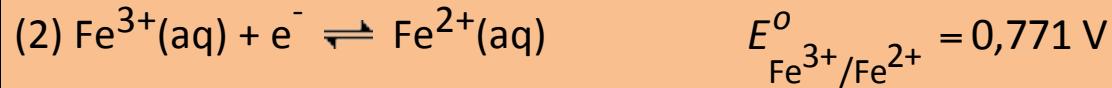
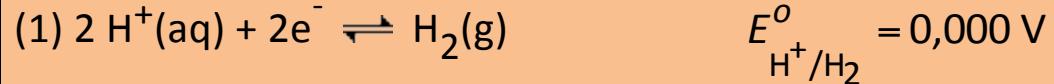
Aangezien $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} > E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^{\circ}$ gaat reactie 1 door als reductie en reactie 2 als oxidatie. De spontane redoxreactie is dan



Toepassing 14.4

Kan Fe (v) stapsgewijs via Fe^{2+} geoxideerd worden tot Fe^{3+} met HCl(aq) (onder standaardcondities)?

De mogelijke reductiereacties zijn :



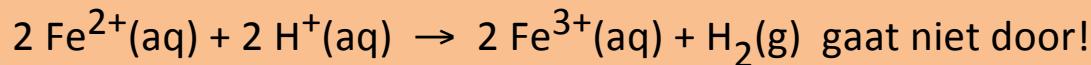
$$E^{\circ}_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} = 0,000 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,447 \text{ V}$$

Om Fe te oxideren moeten H^{+} -ionen gereduceerd worden tot H_2 . Dus moet $E^{\circ}_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} > E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ voor de oxidatie van $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, en moet $E^{\circ}_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}$ ook groter zijn dan $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ voor de verdere oxidatie van $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Aangezien $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > E^{\circ}_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} > E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ kan alleen de oxidatie van $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ spontaan doorgaan.

Netto spontane redoxreactie:



Celspanning, elektrische arbeid, vrije E , K

- In galvanische cel: spontane reactie ($\Delta G < 0$; $E_{\text{cel}} > 0$)
- Arbeid geleverd door systeem op omgeving ($w < 0$)

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

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

- Maximale arbeid (te meten zonder stroomverlies met tegen-EMK die infinitesimaal kleiner is dan E_{cel})

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

Celspanning, elektrische arbeid, vrije E , K

- Druk q uit als n (mol) . F (Coulomb mol $^{-1}$):

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

- met n = # mol elektronen getransfereerd
- en F = Faraday ($6,023 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$ x $1,602 \cdot 10^{-19}$ C = 96485 C mol $^{-1}$) = de lading van 1 mol elektronen

Celspanning, elektrische arbeid, vrije E , K

- Thermodynamisch geldt:

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

- Veronderstelling: berekende celspanning = max. celspanning

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

- Onder standaardomstandigheden:

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

- Voor redoxreactie kan dus ΔG of ΔG° berekend worden door E_{cel} of E_{cel}° experimenteel te meten!

Celspanning, elektrische arbeid, vrije E , K

- Combinatie:

$$\Delta G^\circ = RT \ln K$$

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

- of

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

- Door experimenteel E_{cel}° te meten kunnen we K van redoxreactie berekenen!

Celspanning, elektrische arbeid, vrije E , K

- Volgende relaties bestaan tussen ΔG^0 , E_{cel}^0 en K :

$$\Delta G^0 \Leftrightarrow K \quad : \Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G^0 \Leftrightarrow E_{\text{cel}}^0 \quad : \Delta G^0 = -E_{\text{cel}}^0 \cdot n \cdot F$$

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

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

$$\log K = \frac{n \cdot E_{\text{cel}}^0}{0,059 \text{ V}}$$

Invloed concentratie op celspanning

- Uit thermodynamica volgt dat voor een halfreactie of globale redoxreactie geldt:

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

- met $Q = \text{reactiequotiënt/drukquotiënt}$ op elk ogenblik van de reactie

$$- E n F = - E^0 n F + RT \ln Q$$

- of:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{nernstvergelijking}$$

Invloed concentratie op celspanning

- Bij 25 °C wordt de nernstvergelijking:

$$E = E^o - \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log Q$$

- Conform de thermodynamische invulling van Q:
 - voor opgeloste stoffen: molaire concentraties
 - voor gassen: partieeldrukken
 - voor zuivere vaste stoffen of vloeistoffen:
activiteit = 1

Invloed concentratie op celspanning

Een koperstaaf in een 0,2 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CuSO₄ (aq)

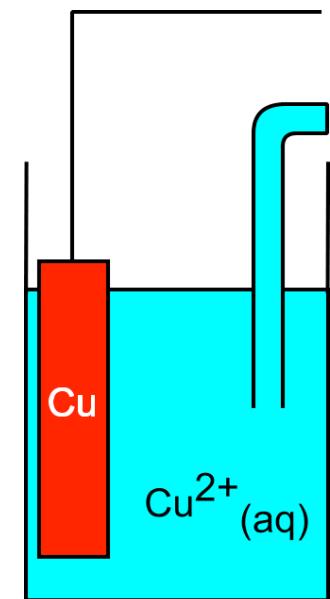


$$E^0 = 0,342 \text{ V}$$

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

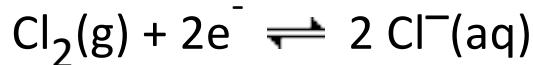
$$= 0,342 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,2}$$

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



Invloed concentratie op celspanning

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

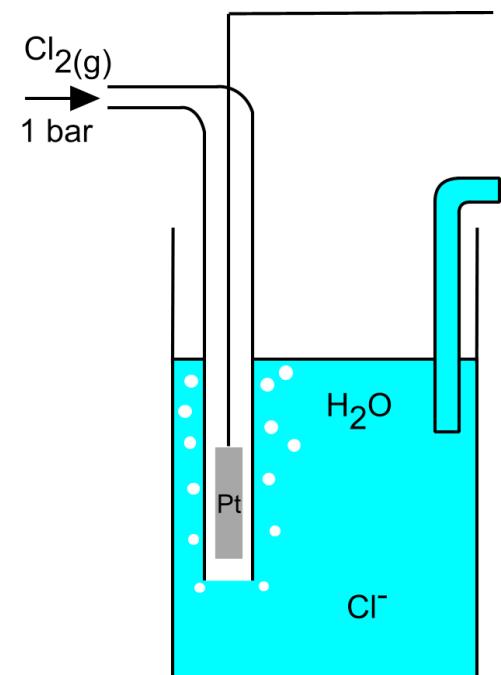


$$E^\circ = 1,358 \text{ V}$$

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

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

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

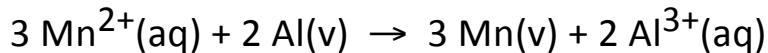




waarvoor $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ} = -1,662 \text{ V}$ en $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\circ} = -1,18 \text{ V}$

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

De globale spontane celreactie is

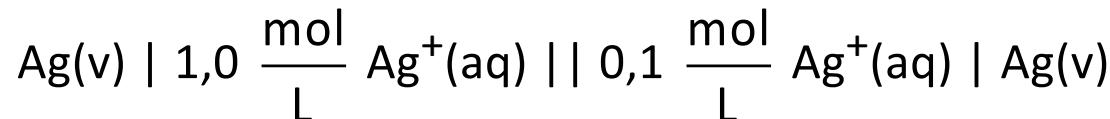


met uitwisseling van 6 mol e zodat

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

Concentratiecellen

- = galvanische cellen waarbij de halfcellen **dezelfde componenten** bevatten, maar in **verschillende concentratie**



- Potentiaal 2 halfcellen berekenen dmv **nernst**:

$$E_1 = 0,800 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{1,0} = 0,800 \text{ V} \quad E_2 = 0,800 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{0,1} = 0,741 \text{ V}$$

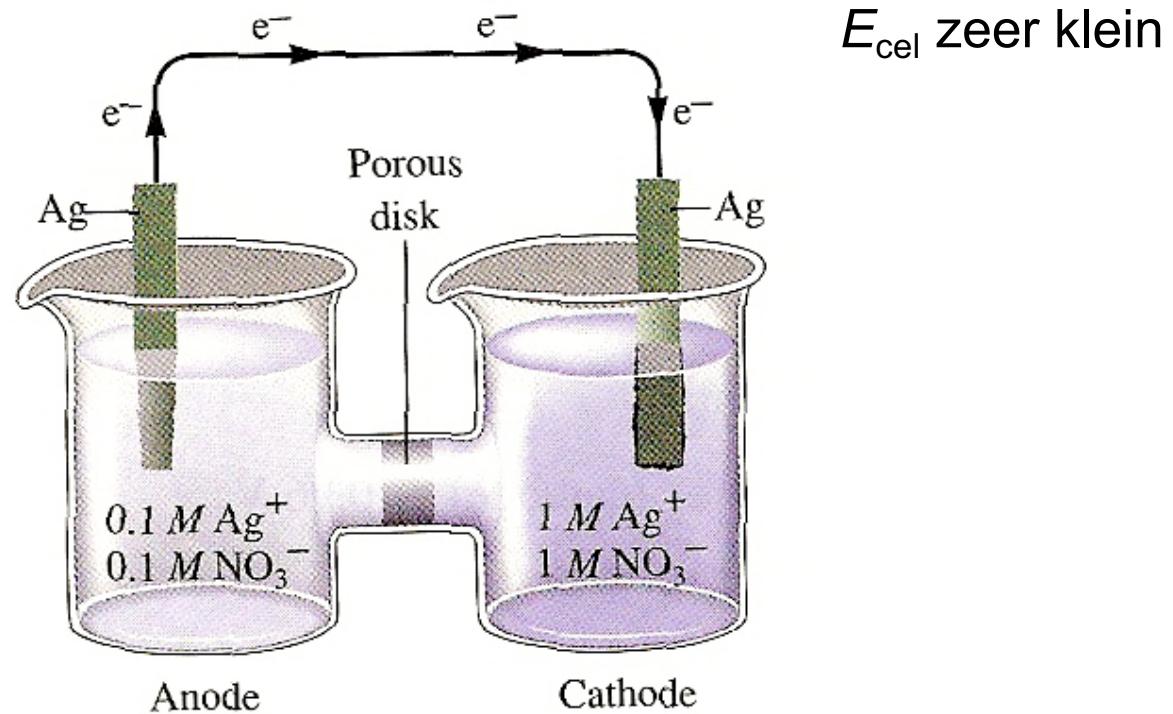
Concentratiecellen

- $E_1 > E_2$:
- Dus in halfcel 1 reductie en halfcel 2 oxidatie
- of

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

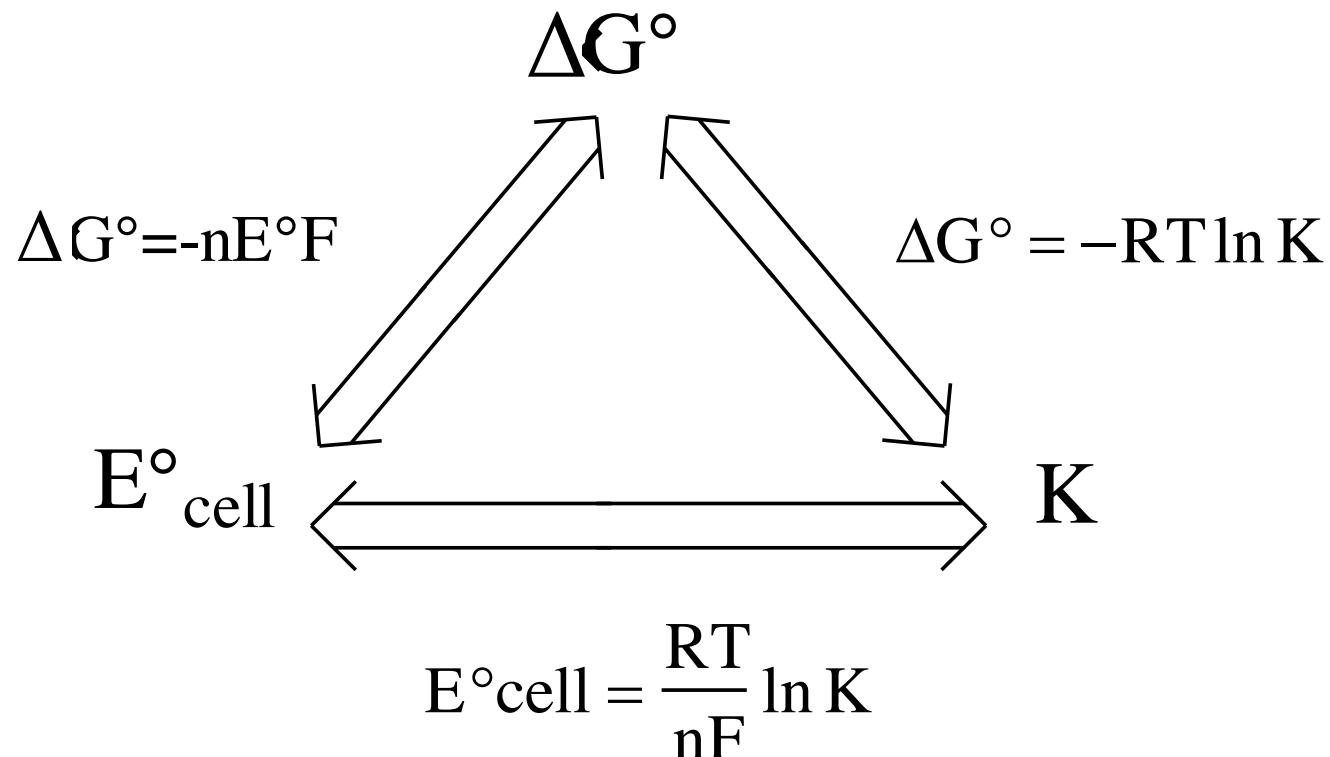
- Celspanning concentratiecellen doorgaans klein
- Voorbeeld: doorgeven zenuwimpulsen berust op concentratiecelfenomeen tussen binnen- en buitenkant celmembranen zenuwcellen

Concentratiecellen



Linker halfcel: Ag gaat 'makkelijker' in oplossing

Samenvatting

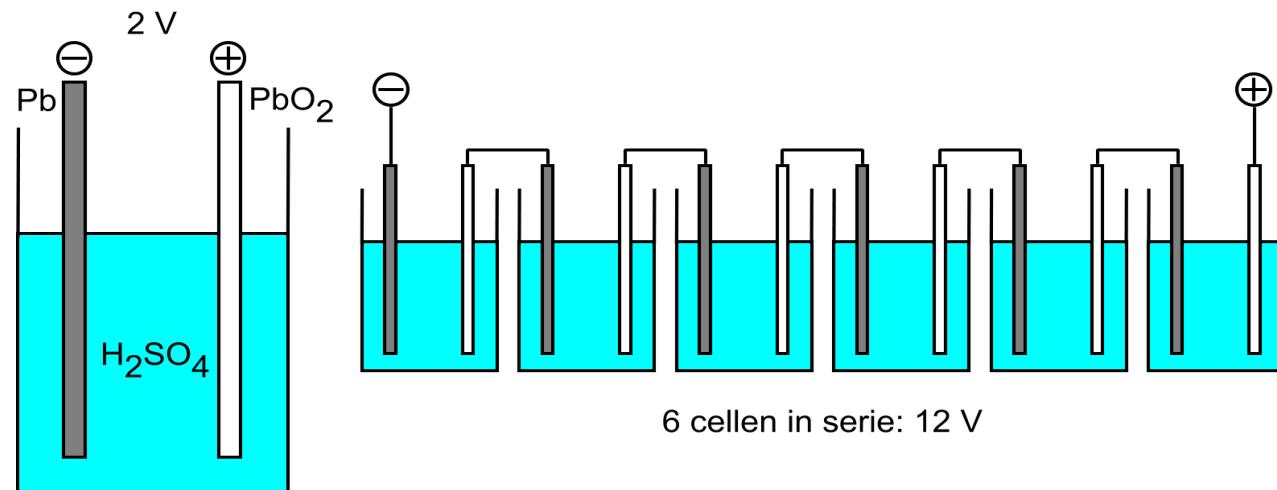


Samenvatting

| ΔG° | K | E°_{cell} | reactie in standaardomstandigheden |
|------------------|----|-------------------------|------------------------------------|
| <0 | >1 | >0 | spontaan |
| =0 | =1 | 0 | evenwicht |
| >0 | <1 | <0 | niet spontaan |

Commerciële voltacellen

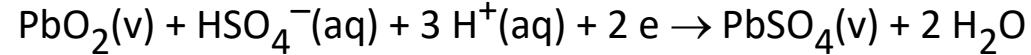
- Loodaccumulator



Anode (-)



Kathode (+)



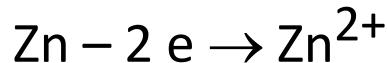
Commerciële voltacellen

- $2 \text{ V/cel} \times 6 \text{ cellen} = 12 \text{ V}$
- H_2SO_4 wordt verbruikt → dichtheid electrolytoplossing ↓
- PbSO_4 blijft vastgehecht aan loden rooster
- Batterij opladen door alternator (motor) or externe bron (omgekeerde reacties)
- Levensduur 3-5 jaar

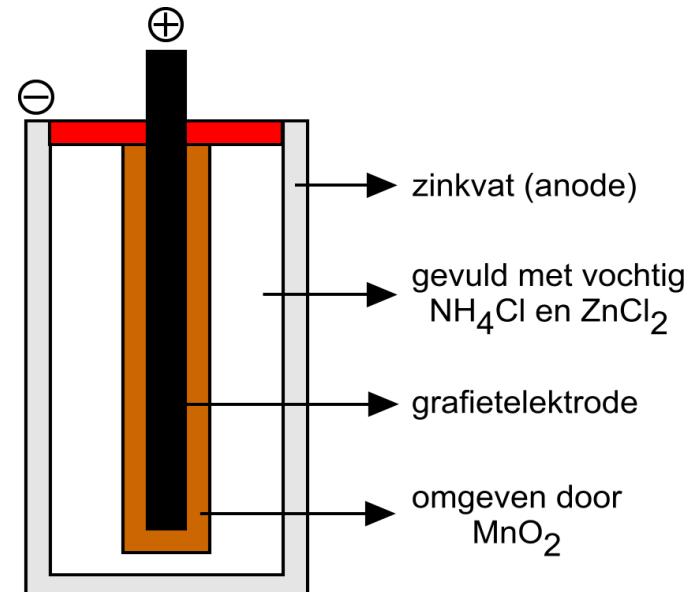
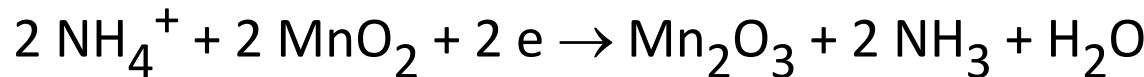
Commerciële voltacellen

- **Droge cellen**
- 1,25 – 1,50 V
- Leclanché element
- Zaklamp, afstandsbediening

Anodereactie



Kathodereactie



Commerciële voltacellen

- **Alkalische batterij**
- Langere levensduur
- Zn-anode corrodeert minder snel in alkalisch milieu

Anodereactie

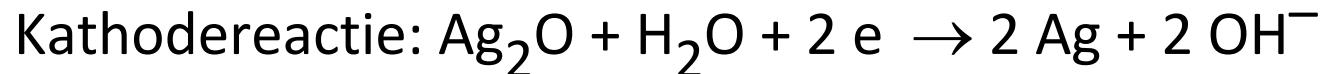


Kathodereactie



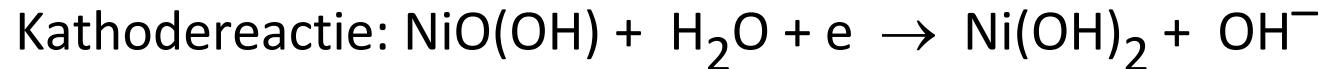
Commerciële voltacellen

- **Zilver(oxide)cel**
- Celspanning 1,6 V
- Uurwerken, pacemakers, afstandsbedieningen, hoorapparaten,...
- Vervangen vroegere kwikbatterijen



Commerciële voltacellen

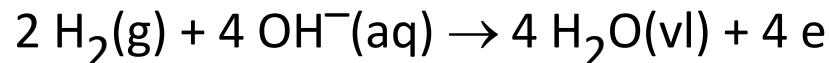
- **Nikkel-cadmiumbatterij**
- Celspanning 1,4 V
- Oplaadbaar (producten blijven aan elektroden kleven)
- Boormachines, scheerapparaten,...



Commerciële voltacellen

- **Brandstofcel**
- Levert elektriciteit + water
- Efficiënt (75% ΔG)

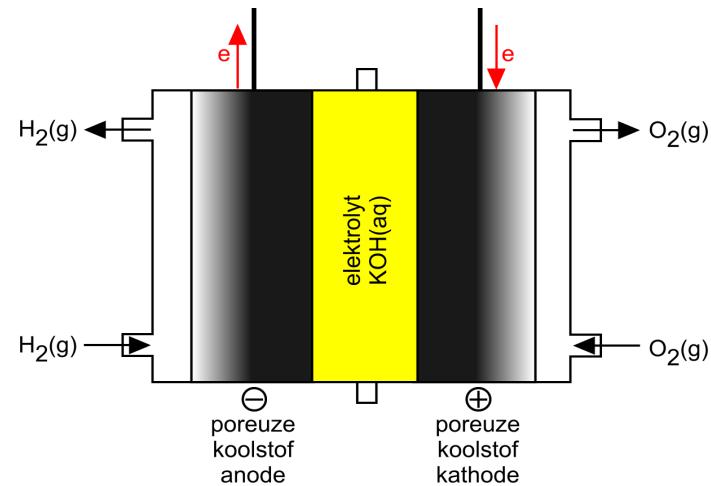
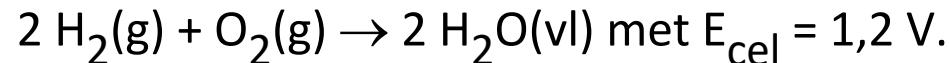
Anodereactie



Kathodereactie



De celreactie is dus



Commerciële voltacellen

- **Li-ion**
- 2019: Nobel Prijs Chemie
- Anode: grafiet
$$\text{LiC}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$$
- Kathode: LiCoO_2
$$\text{LiC}_6 + \text{CoO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6 + \text{LiCoO}_2$$
- Transport Li^+ ionen!
- Totale reactie (ontlading):

