

# HC15 — Chemisch evenwicht (thermodynamische afleiding)

## 1) Kernprincipe (PT-controle)

Bij constante druk en temperatuur wil een systeem zijn Gibbs vrije energie minimaliseren:

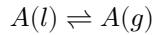
$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (T, p \text{ constant})$$

Dus: de enige “knop” om  $G$  te verlagen is de **samenstelling**  $n_i$ .

---

## 2) Fysisch evenwicht (fase-evenwicht) als prototype

Voor een zuivere stof  $A$  die kan uitwisselen tussen vloeistof en gas:



Evenwicht wanneer uitwisseling  $dn$  geen daling van  $G$  meer geeft:

$$\mu_A^{(l)} = \mu_A^{(g)}.$$

### Ideaal gas + zuivere vloeistof

- Zuivere vloeistof: drukafhankelijkheid vaak verwaarloosbaar (klein molair volume)  $\rightarrow$  neem  $\mu_A^{(l)} \approx \mu_{A,l}^\circ(T)$ .
- Ideaal gas:

$$\mu_A^{(g)} = \mu_{A,g}^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right).$$

Dan volgt voor de dampdruk:

$$\frac{p_A^{eq}}{p^\circ} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{vap}^\circ(T)}{RT}\right), \quad \Delta G_{vap}^\circ = \mu_{A,g}^\circ - \mu_{A,l}^\circ.$$

### Temperatuurcorrectie (als tabellen bij 298 K staan):

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T\Delta S^\circ(T),$$

en vaak (over tientallen K) nemen we bij benadering:

$$\Delta H^\circ(T) \approx \Delta H^\circ(298), \quad \Delta S^\circ(T) \approx \Delta S^\circ(298),$$

maar **nooit**  $\Delta G^\circ$  als constant nemen omdat  $T\Delta S^\circ$  meespeelt.

---

## 3) Dynamisch evenwicht (interpretatie)

Evenwicht betekent niet “niets gebeurt”, maar: - heen- en terugproces lopen nog, - **flux heen = flux terug**, - macroscopisch stationair (tijdonafhankelijk).

Dit geldt zowel voor fase-evenwichten als chemische reacties.

---

## 4) Chemisch evenwicht: reactie-extensie $\xi$ (vorderingsgraad)

Voor een algemene reactie:

$$\sum_r \nu_r R_r \rightleftharpoons \sum_p \nu_p P_p$$

Definieer reactie-extensie  $\xi$  zodat:

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

met  $\nu_i > 0$  voor producten en  $\nu_i < 0$  voor reagentia (tekenconventie).

Dan:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi.$$

### Reactie-Gibbsenergie

Definieer:

$$\Delta_r G \equiv \sum_i \nu_i \mu_i.$$

Dan: -  $\Delta_r G = 0 \rightarrow$  evenwicht -  $\Delta_r G < 0 \rightarrow$  reactie gaat **voorwaarts** (toename  $\xi$  verlaagt  $G$ ) -  $\Delta_r G > 0 \rightarrow$  reactie gaat **achterwaarts**

Grafisch:  $G(\xi)$  heeft een minimum waar  $\Delta_r G = 0$ .

**Waarom is  $G(\xi)$  soms krom en soms lineair?** - Als  $\mu_i$  afhangt van samenstelling (bv. gassen/opl.)  $\rightarrow G(\xi)$  typisch **krom** en minimum kan bij  $\xi \neq 0, 1$  liggen. - Als alle betrokken stoffen zuiver vast/vloeibaar zijn ( $a = 1$ )  $\rightarrow \mu_i \sim \text{constant} \rightarrow G(\xi)$  **lineair**  $\rightarrow$  minimum op een uiteinde (alles reagentia of alles producten).

---

## 5) Chemische potentiaal en activiteit

Algemene splitsing:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i.$$

Invullen in  $\Delta_r G$  geeft:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q,$$

waar

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ, \quad Q = \frac{\prod_p a_p^{\nu_p}}{\prod_r a_r^{\nu_r}}$$

het **reactiequotiënt** is.

Evenwicht betekent  $\Delta_r G = 0$ , dus:

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K \Rightarrow K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right),$$

en bij evenwicht:

$$Q = K.$$

Interpretatie: -  $Q < K \rightarrow$  voorwaarts -  $Q > K \rightarrow$  achterwaarts -  $Q = K \rightarrow$  evenwicht

---

## 6) Gasevenwichten: twee “modellen” (consistent blijven!)

### (A) Partiële-druk model ( $K_p^\circ$ )

Voor ideale gassen:

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}.$$

Dan:

$$K_p^\circ = \prod_i \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = \exp \left( -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right).$$

Belangrijk:  $K_p^\circ$  is **druk-onafhankelijk** (standaardtoestand  $p^\circ = 1$  bar zit erin).

### (B) Molfractie model ( $K_x$ )

Gebruik  $p_i = x_i p_{tot}$  en schrijf:

$$Q = \frac{\prod_p x_p^{\nu_p}}{\prod_r x_r^{\nu_r}} \left( \frac{p_{tot}}{p^\circ} \right)^{\Delta\nu}, \quad \Delta\nu = \sum_p \nu_p - \sum_r \nu_r.$$

Dus:

$$K_p^\circ = K_x \left( \frac{p_{tot}}{p^\circ} \right)^{\Delta\nu} \Rightarrow K_x = K_p^\circ \left( \frac{p_{tot}}{p^\circ} \right)^{-\Delta\nu}.$$

**Vuistregel:** kies  $Q$  in termen van  $p_i$  of in termen van  $x_i$ , maar gebruik dan ook de bijhorende constante.

---

## 7) Oplosstrategie met een massa-balans (en $\xi$ of $\alpha$ )

1. Schrijf de reactie en  $Q$  (met juiste machten  $\nu_i$ ).
2. Introduceer reactie-extensie (in HC15 vaak “ $\alpha$ ”):

- $n_i = n_{i,0} + \nu_i \alpha$

3. Bereken molfracties:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

4. Vul in in  $Q(\alpha)$  en los  $Q(\alpha) = K$  op.
5. Gebruik  $\alpha$  om alle  $x_i$  of  $p_i$  te bepalen.

Praktisch: vaak kan je met limieten werken: - als  $K$  extreem klein  $\rightarrow$  productfractie  $\approx 0$  - als  $K$  extreem groot  $\rightarrow$  reagentiafractie  $\approx 0$  Dat is ook een snelle check tegen rekenfouten (bv. “factor 1000” door kJ i.p.v. J).

---

## 8) Temperatuurafhankelijkheid (Gibbs–Helmholtz / van 't Hoff)

Uit

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

volgt bij vaste druk:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

Dus:  $-\Delta_r H^\circ > 0$  (endotherm)  $\rightarrow K$  stijgt met  $T \rightarrow$  meer producten bij hogere  $T$ .  $-\Delta_r H^\circ < 0$  (exotherm)  $\rightarrow K$  daalt met  $T \rightarrow$  minder producten bij hogere  $T$ .

Dit is de nette, foutbestendige versie van “Le Châtelier”.

---

## 9) Drukafhankelijkheid (via $K_x$ en $\Delta\nu$ )

Hoewel  $K_p^\circ$  druk-onafhankelijk is, verschuift het evenwicht met  $p_{tot}$  via:

$$K_x = K_p^\circ \left(\frac{p_{tot}}{p^\circ}\right)^{-\Delta\nu}.$$

-  $\Delta\nu < 0$  (minder mol gas aan productzijde)  $\rightarrow$  hogere druk maakt  $K_x$  groter  $\rightarrow$  evenwicht naar **producten**.  
-  $\Delta\nu > 0$   $\rightarrow$  hogere druk duwt naar **reagentia**.

Ook hier: dit is Le Châtelier, maar dan in rekenvorm.

---

## 10) Voorbeelden uit HC15 (conceptueel)

### Ozonvorming (typisch heel klein bij 298 K)

Afhankelijk van gekozen stoichiometrie verandert  $K$  mee (kwadrateren, wortel nemen), maar **evenwichtssamenstelling blijft dezelfde** zolang je consistent blijft.

### Haber–Bosch ( $\text{NH}_3$ )

Thermodynamisch gunstig bij lage  $T$  (grote  $K$ ), maar kinetisch traag ( $\text{N}_2$  sterk)  $\rightarrow$  katalysator nodig.  
Hogere  $T$  versnelt kinetiek maar werkt tegen evenwicht als de reactie exotherm is; daarom combineer je met hoge druk als  $\Delta\nu < 0$ .

---

## 11) Examenvallen (HC15-klassiekers)

- **kJ vs J:** in  $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$  moet  $\Delta G^\circ$  in **J/mol**.
- $K_p^\circ$  is **niet** hetzelfde als  $K_x$  als  $\Delta\nu \neq 0$  en  $p_{tot} \neq p^\circ$ .
- Grote/kleine  $K$  geeft vaak sterke intuïtie, maar let op: standaardtoestanden beïnvloeden absolute grootte; veranderingen van  $K$  met  $T$  zijn het betrouwbaarst.

# Hoorcollege (vermoedelijk 18 → HC16 en mss 17) — Oplossingen, activiteiten, oplosbaarheid, Ksp, Henry

Captions zijn automatisch gegenereerd; hieronder staat de **examenwaardige kern**.

---

## 1) Oplos-evenwicht: “suiker blijft niet eindeloos oplossen”

Voor een **moleculair** oplos-evenwicht (bv. suiker):

$$A(s) \rightleftharpoons A(aq)$$

Evenwichtsvoorwaarde in termen van **activiteiten**:

$$K = \frac{a_{A(aq)}}{a_{A(s)}}.$$

Voor een **zuivere gecondenseerde fase** (vaste stof, zuivere vloeistof) geldt:

$$a = 1 \quad \Rightarrow \quad K = a_{A(aq)}.$$

Interpretatie: bij gegeven  $T$  is er **één** activiteit (dus één concentratie) waarvoor vaste stof en opgeloste stof in evenwicht zijn → **verzadiging / oplosbaarheid**.

---

## 2) Waarom een roostermode? (ideaal-gas-analogie voor vloeistoffen)

Doel: begrijpen wat de **activiteit** is van stoffen in oplossing, zodat je

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

concreet kan gebruiken.

### 2.1 Roostermode (A = oplosmiddel, B = opgeloste stof)

- Vloeibare oplossing voorgesteld als een rooster met  $N$  cellen.
- Elke cel is bezet door **A** of **B**.
- Coördinatiegetal  $z$  = aantal eerste naburen per cel.

### 2.2 Enthalpie: enkel contactinteracties (eerste buren)

Drie types contacten: - AA met contact-enthalpie  $h_{AA}$  - BB met contact-enthalpie  $h_{BB}$  - AB met contact-enthalpie  $h_{AB}$

Waarom enkel eerste buren? - Van der Waals-interacties schalen typisch als  $\propto 1/r^6$  → tweede buren zijn snel veel zwakker (bij  $2r$  al  $64\times$  kleiner).

**Fysische interpretatie bij mengen:** - Je “breekt” een deel van AA en BB contacten - Je “vormt” AB contacten - Het menggedrag hangt af van hoe sterk AB is t.o.v. het gemiddelde van AA en BB.

Vaak wordt dit samengevat met een **uitwisselingsparameter** (in de les aangeduid als  $g$ ):

$$g \sim \frac{h_{AB} - \frac{1}{2}(h_{AA} + h_{BB})}{kT}$$

(dimensieloos: “hoe belangrijk is het bindingsverschil t.o.v. thermische energie  $kT$ ? ”)

### 2.3 Entropie van mengen (Boltzmann + combinatoriek)

Aantal configuraties:

$$W = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

Met Stirling:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B).$$

### 2.4 Chemische potentialen uit $G$

Vanuit  $G = H - TS$ :

$$\mu_A = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B}, \quad \mu_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A}.$$

In de limieten: - **Oplosmiddel** ( $x_A \rightarrow 1$ ):  $\mu_A \approx$  waarde van **zuivere vloeistof** activiteit oplosmiddel vaak  $\approx 1$ . - **Opgeloste stof** ( $x_B \rightarrow 0$ ): logterm blijft belangrijk (activiteitenmodel nodig).

---

## 3) Activiteitsmodellen: molfracties vs concentraties (en waarom tabellen hier “strikt” zijn)

Altijd:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

Maar: je kan **kiezen** hoe je  $a_i$  definieert  $\rightarrow$  dan verandert ook wat je bedoelt met  $\mu_i^\circ$ .

### 3.1 Molfractiemodel

Voor (bijna) ideaal gedrag:

$$a_i \approx x_i.$$

### 3.2 Concentratiemodel (wat tabellen doorgaans gebruiken voor opgeloste soorten)

Bij sterke verdunning geldt ruwweg:

$$x_B \approx \frac{n_B}{n_A} \propto c_B$$

Daarom gebruikt men vaak:

$$[B] \equiv \frac{c_B}{c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Dan:

$$\mu_B = \mu_B^{\circ,c} + RT \ln[B].$$

**Cruciale examenvuistregel:** > Als je  $\mu^\circ$  of  $\Delta G^\circ$  uit standaardtabellen haalt voor opgeloste ionen/stoffen, neem dan de activiteit als **onbenoemde concentratie** [] (tenzij de opgave explicet iets anders zegt).

---

#### 4) Oplosbaarheid als evenwicht: $Q$ vs $K$

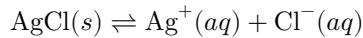
Voor het oplos-evenwicht geldt bij evenwicht:

$$Q = K.$$

- $Q < K$ : systeem kan  $G$  verlagen door **voorwaarts** te gaan → **meer oplossen** (onverzadigd) -  $Q > K$ : systeem verlaagt  $G$  door **achterwaarts** te gaan → **neerslag/kristallisatie** (oververzadigd)
- 

#### 5) Zouten in water: oplosbaarheidsproduct $K_{sp}$

Voor ionaire zouten is het oplos-evenwicht bv.:



Met  $a$ (vaste stof) = 1 en verdund  $a \approx [ ]$ :

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

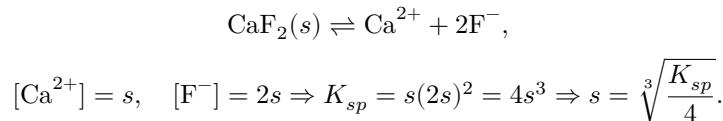
##### 5.1 Van $K_{sp}$ naar oplosbaarheid: massabalans (vorderingsgraad)

Definieer  $s$  = molaire oplosbaarheid (mol/L).

**AgCl**

$$[\text{Ag}^+] = s, \quad [\text{Cl}^-] = s \Rightarrow K_{sp} = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{sp}}.$$

**CaF<sub>2</sub>**



**Examenvalkuil:**  $> K_{sp}$  is een **product** van concentraties (met machten). Oplosbaarheid  $s$  krijg je pas na de juiste wortel ( $\sqrt{}$ ,  $\sqrt[3]{}$ , ... ) via de stoichiometrie.

##### 5.2 Gemeenschappelijk-ion-effect (oplosbaarheid is niet “één getal”)

$K_{sp}$  blijft hetzelfde, maar als je al een ion toevoegt (bv. AgNO<sub>3</sub> geeft Ag<sup>+</sup>):

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_0 + s, \quad [\text{Cl}^-] = s$$

$$K_{sp} = ([\text{Ag}^+]_0 + s)s \approx [\text{Ag}^+]_0 s$$

Dus  $s$  wordt **veel kleiner** → oplosbaarheid daalt sterk.

Interpretatie via  $Q$ : - extra Ag<sup>+</sup> verhoogt  $Q$  - als  $Q > K_{sp}$  → neerslag totdat  $Q = K_{sp}$ .

Toepassing: zware metalen uit oplossing halen door een geschikt tegenion toe te voegen (precipitatie).

---

## 6) Temperatuursafhankelijkheid van oplosbaarheid (van 't Hoff-idee)

Algemeen:

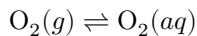
$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \approx -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

Dus bij (ongeveer) constante  $\Delta H^\circ$ : -  $\ln K$  (en vaak ook  $\ln(\text{oplosbaarheid})$ ) is  $\sim$  lineair in  $1/T$ . - Endotherm oplossen ( $\Delta H^\circ > 0$ ): oplosbaarheid  $\uparrow$  bij hogere  $T$ . - Exotherm oplossen ( $\Delta H^\circ < 0$ ): oplosbaarheid  $\downarrow$  bij hogere  $T$ .

---

## 7) Opgeloste gassen: Henry

Voor een gas (bv. zuurstof):



Activiteit gasfase:

$$a_g = \frac{p}{p^\circ}.$$

Voor verdund opgelost gas (vaak als concentratie):

$$c = K_H p \quad (\text{Henry's law}).$$

Interpretatie: - hogere partiële druk  $p \rightarrow$  hogere opgeloste concentratie  $c$ . - oplossen van gassen in water is vaak **exotherm**  $\rightarrow$  bij hogere  $T$  lost **minder** gas op.

Opmerking uit de les: databanken (bv. NIST) geven Henry-constanten soms in molaliteit (mol/kg), maar bij water en lage concentraties is dat numeriek dicht bij mol/L.

---

## 8) Examenrecept (altijd toepasbaar)

1. **Schrijf reactie** (oplossen, dissociatie, gas-oplossing).
2. **Zet activiteiten**:
  - vaste stof / zuivere vloeistof:  $a = 1$
  - verdunde opgeloste soorten: meestal  $a \approx [i] = c_i/c^\circ$
  - gasfase:  $a = p/p^\circ$
3. **Schrijf evenwichtsrelatie** ( $K$ ,  $K_{sp}$ , Henry).
4. **Maak massabalans** (vorderingsgraad + beginconcentraties).
5. **Los op** (let op machten  $\rightarrow$  juiste wortel).
6. **Interpreteer met  $Q$  vs  $K$**  (richting, neerslag, over-/onderverzadigd).

## HC19–20 — Oplosbaarheid (K) & gemeenschappelijk-ion-effect (examengericht)

### 1) Wat de prof echt wil dat je snapt

- **Oplosbaarheid is een evenwichtsprobleem.** Een slecht oplosbaar zout staat in evenwicht tussen vaste stof en ionen in oplossing.

- Het **oplosbaarheidsproduct**  $K_s$  is een evenwichtsconstante (dus thermodynamisch gelinkt aan  $\Delta_r G^\circ$ ):

$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

- $K_s$  “**oplosbaarheid**”.  $K_s$  zegt iets over het evenwicht, maar de *molaire oplosbaarheid*  $S$  (mol/L) hangt ook af van:

- **stoichiometrie** van het zout
- **samenstelling** van de oplossing (gemeenschappelijke ionen, complexvorming, pH, ...)
- **temperatuur**

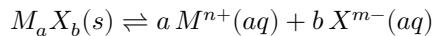
**Cruciale examenvuistregel:**

> Je mag  $K_s$  van verschillende zouten **niet** zomaar onderling vergelijken om te zeggen welk zout het “meest oplosbaar” is, tenzij je eerst de **molaire oplosbaarheid**  $S$  uitrekent.

---

## 2) Basisopstelling: hoe je altijd start

Neem een algemeen zout:



Dan (in verdunde oplossingen, met activiteiten  $\approx$  concentraties):

$$K_s = [M^{n+}]^a [X^{m-}]^b$$

### Molaire oplosbaarheid $S$ in zuiver water

Laat  $S = x$  mol/L zout oplossen. Dan:

- $[M^{n+}] = ax$
- $[X^{m-}] = bx$

Dus:

$$K_s = (ax)^a (bx)^b \Rightarrow x = S$$

### Mini-cheatsheet (komt rechtstreeks uit de slides/oefeningen):

- $MX(s) \rightleftharpoons M^+ + X^-$   
 $K_s = x^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s}$
- $M_2X(s) \rightleftharpoons 2M^+ + X^{2-}$   
 $K_s = (2x)^2 x = 4x^3 \Rightarrow S = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3}$

- $M_2X_3(s) \rightleftharpoons 2M^{3+} + 3X^{2-}$   
 $K_s = (2x)^2(3x)^3 = 108x^5 \Rightarrow S = \left(\frac{K_s}{108}\right)^{1/5}$

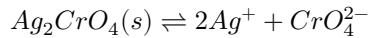
**Waarom dit belangrijk is:** in de slides staat expliciet een oefening waar zouten met verschillende stoichiometrie een  $K_s$  krijgen en je moet rangschikken op oplosbaarheid. Dat kan enkel via  $S$ .

---

### 3) Gemeenschappelijk-ion-effect (dé klassieker)

Als er al een ion aanwezig is dat in het evenwicht voorkomt, dan verschuift het evenwicht **naar links oplosbaarheid daalt**.

**Voorbeeldtype uit de slides:**  $Ag_2CrO_4$



$$K_s = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

Stel: je hebt al 0,10 mol/L  $Ag^+$  in oplossing, en extra oplosbaarheid is  $x$ :

- $[Ag^+] = 0,10 + 2x$
- $[CrO_4^{2-}] = x$

Dan:

$$K_s = (0,10 + 2x)^2x$$

**De exametruct die de prof toont:**

Als  $0,10 \gg 2x$ , dan:

$$(0,10 + 2x) \approx 0,10 \quad \Rightarrow \quad K_s \approx (0,10)^2x \Rightarrow x \approx \frac{K_s}{(0,10)^2}$$

**Altijd doen op examen:** check achteraf of  $2x \ll 0,10$  echt klopt.

Als dat niet klopt → geen benadering, dan los je exact op (vaak een kubiek/kwadratisch, maar meestal is de benadering juist gekozen).

---

### 4) Stappenplan dat bijna elke oefening oplost

1. **Schrijf de oplosreactie correct (met stoichiometrie).**
2. **Schrijf  $K_s$  als product van ionconcentraties met machten.**
3. **ICE/massabalans:** zet beginconcentraties + verandering door oplossen ( $x$ ).

4. **Substitueer** alles in  $K_s$ .
  5. **Kies (indien mogelijk) een benadering** (bv. gemeenschappelijk ion domineert).
  6. **Los op voor  $x$**  ( $= S$ ).
  7. **Consistentiecheck** van je benadering.
- 

## 5) Typische valkuilen (waar punten verdampen)

- $K_s$ -waarden vergelijken zonder naar stoichiometrie te kijken.
  - Vergeten dat bij  $M_2X$ :  $[M] = 2S$  en niet  $S$ .
  - Benadering maken (“ $0,10 + 2x \approx 0,10$ ”) en **niet** checken.
  - Denken dat “groter  $K_s$  altijd groter  $S$ ” is — *soms*, maar niet universeel.
- 

## 6) Wat je “paraat” wil hebben voor het examen

- Definitie:  $K_s$  als evenwichtsconstante van oplossen.
  - Omzetting  $K_s \leftrightarrow S$  via stoichiometrie (voor 1:1, 2:1, 2:3 moet je dit snel kunnen).
  - Gemeenschappelijk-ion-effect kunnen opstellen én benaderen.
  - Het mantra: “ $K_s$  is **niet oplosbaarheid**;  $S$  is **oplosbaarheid**.”
- 

# HC21 – Elektrochemie (examengerichte samenvatting)

## 1) De kernidee (wat je *altijd* moet kunnen)

Een **galvanische (volta-)**cel zet een **spontane redoxreactie** om in **elektrische arbeid** via elektronen die door een uitwendig circuit lopen.

Spontaniteit-criteria (cruciaal):

- **Spontaan:**  $E_{\text{cel}} > 0 \Leftrightarrow \Delta G < 0$
- **Evenwicht / cel “plat”:**  $E_{\text{cel}} = 0 \Leftrightarrow \Delta G = 0$  en dan geldt  $Q = K$

Anode/Kathode (altijd examenvalkuil):

- **Anode = oxidatie**

- **Kathode = reductie**
  - In een **galvanische cel**: anode is typisch **negatief**, kathode **positief**.
- 

## 2) Opbouw van een galvanische cel (Daniell/Zn–Cu is het archetype)

- **2 halfcellen** (elk een elektrode + elektrolyt).
- **Zoutbrug** (bv. KNO<sub>3</sub> of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> in gel) zorgt voor ionenmigratie zodat elke halfcel elektrisch neutraal blijft.
- **Uitwendig circuit**: elektronen lopen van anode → kathode.

### Actieve vs inerte elektroden

- Actief: de elektrode doet mee in de redox (bv. Zn(s), Cu(s)).
  - Inert: geleidt enkel elektronen, doet niet mee (bv. Pt(s), grafiet).
- 

## 3) Elektrodepotentialen en celspanning (rekenrecept)

Standaardreductiepotentialen  $E^\circ$  zijn gedefinieerd t.o.v. de **standaard-waterstofelektrode (SHE)** met  $E^\circ = 0,000$  V.

Belangrijkste formule:

$$E_{\text{cel}}^\circ = E_{\text{kathode (reductie)}}^\circ - E_{\text{anode (reductie)}}^\circ$$

### Examenschema om $E_{\text{cel}}^\circ$ te vinden

1. Schrijf beide halfreacties als **reducties** (zoals in de tabel met  $E^\circ$ ).
  2. De halfreactie met **grootste  $E^\circ$**  wordt de **kathode** (gaat effectief als reductie).
  3. De andere wordt **anode** (gaat effectief als oxidatie; teken keert om in je reactie, maar je gebruikt in de formule nog steeds het *reductie- $E^\circ$* ).
  4. Bereken  $E_{\text{cel}}^\circ$  met de formule hierboven.
  5. Balanceer elektronen voor de totale reactie, maar let op:
    - **Je vermenigvuldigt  $E^\circ$  nooit met stoichiometrische factoren.**
-

#### 4) Link met thermodynamica: arbeid, vrije energie en evenwicht

Elektrische arbeid en vrije energie hangen samen via:

$$\Delta G = -nFE_{\text{cel}}$$

waar  $n$  = aantal uitgewisselde elektronen en  $F$  = Faraday-constante.

Standaardrelaties (super-examenwaardig):

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cel}}^\circ$$

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

$$E_{\text{cel}}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

Interpretatie in één oogopslag:

- $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow K > 1 \Rightarrow E_{\text{cel}}^\circ > 0$  (spontaan in standaardcondities)
  - $\Delta G^\circ = 0 \Rightarrow K = 1 \Rightarrow E_{\text{cel}}^\circ = 0$  (evenwicht)
  - $\Delta G^\circ > 0 \Rightarrow K < 1 \Rightarrow E_{\text{cel}}^\circ < 0$  (niet spontaan)
- 

#### 5) Nernstvergelijking: niet-standaard condities

Als concentraties/drukken afwijken van standaardcondities, gebruik je **Nernst**:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Bij 25°C vaak als:

$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{n} \log_{10} Q$$

**Wat is  $Q$ ?**

Het reactiequotiënt: producten / reactanten met macht volgens stoichiometrie.

- Zuivere vaste stoffen en vloeistoffen komen **niet** in  $Q$ .
-

## 6) Concentratiecellen (klassiek examenvraagstuk)

Een **concentratiecel** heeft dezelfde halfreactie links en rechts, maar met **verschillende concentraties**.

Voorbeeldnotatie:



Belangrijk:

- De celspanning is typisch **klein**.
- Je berekent elke halfcelpotentiaal met **Nernst**, en dan:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{rechts}} - E_{\text{links}}$$

(of consistent met kathode-anode)

- De kant met **hogere reductiepotentiaal** fungeert als **kathode**.
- 

## 7) Commerciële voltacellen (wat je moet herkennen + kernreacties)

Je hoeft dit meestal niet hyper-diep af te leiden, maar je moet het **type, de idee en vaak de halfreacties kunnen plaatsen**.

### Loodaccumulator (auto, ~12 V totaal)

- Ongeveer **2 V per cel**, typisch 6 cellen in serie.
- Bij ontlading wordt  $H_2SO_4$  **verbruikt** (dichtheid daalt).
- Oplaadbaar: reacties omkeerbaar via externe stroombron.
- Bij laden kan water-elektrolyse ( $H_2/O_2$ ) optreden → veiligheidsaspect.

### Droge cellen (1,25–1,50 V)

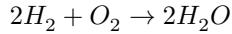
- **Leclanché-element** (klassieke “zink-kool”-achtige cel).
- **Alkalische batterij**: langere levensduur (zinkanode corrodeert trager in basisch milieu).
- **Zilvercel**: gebruikt in kleine toestellen (uurwerken, pacemakers, hoorapparaten, ...).

### Nikkel-cadmium (Ni–Cd, ~1,4 V)

- Oplaadbaar (producten blijven aan elektroden “kleven” volgens de cursuscontext).
- Toepassingen: boormachines, scheerapparaten, ...

### **Brandstofcel (H /O , $E_{\text{cel}} \approx 1,2$ V)**

- Reagentia worden continu aangevoerd.
- Nettoreactie:



- Efficiëntie-idee: groot deel van theoretische  $\Delta G \rightarrow$  elektrische energie.
- Nadelen: opslag van reagentia en dure elektroden.

### **Li-ion (conceptueel herkennen)**

- **Anode:** grafiet
  - **Kathode:** LiCoO
  - **Li -transport** tussen elektroden (intercalatie/de-intercalatie als idee).
- 

## **8) Examenvallen & mini-checklist**

- **Anode altijd positief:** in een galvanische cel is de anode typisch **negatief** (oxidatie), kathode **positief** (reductie).
- **$E^\circ$  nooit schalen met coëfficiënten.**
- **Tabelwaarden zijn reductiepotentialen:** als je een oxidatie gebruikt, keer je de reactie om maar je werkt nog steeds met reductie- $E^\circ$  in

$$E_{\text{cel}}^\circ = E_{\text{kath}}^\circ - E_{\text{an}}^\circ.$$

- **Standaardcondities:** opgeloste species 1 M, gassen 1 bar, zuivere vaste stoffen/vloeistoffen activiteit 1.
  - Bij “cel plat”:  $E_{\text{cel}} = 0$  én  $\Delta G = 0$  én  $Q = K$ .
- 

## **9) Snelle “rekenflow” (wat je op je kladpapier wil)**

1. Identificeer halfreacties +  $E^\circ$  uit tabel.
2. Kies kathode = hoogste  $E^\circ$ .
3. Bereken  $E_{\text{cel}}^\circ = E_{\text{kath}}^\circ - E_{\text{an}}^\circ$ .
4. Balanceer de volledige reactie → bepaal  $n$ .

5. Indien niet-standaard: gebruik

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q.$$

6. Gebruik  $\Delta G = -nFE$  en eventueel

$$E_{\text{cel}}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

om  $K$  te vinden.