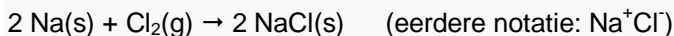


Reacties en stroom; een aanvulling op hoofdstuk 9

1. Elektronenoverdracht

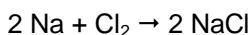
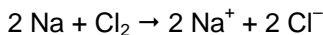
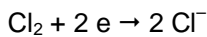
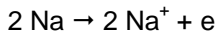
In dit hoofdstuk maken we kennis met zogenaamde **redoxreacties**. Dit zijn reacties waarbij **elektronenoverdracht** plaatsvindt. De naam redoxreactie is een samentrekking van reductie- en oxidatiereactie. Dit type reactie komt veel in de praktijk voor. Bijvoorbeeld bij verbrandingen, maar ook in een batterij of accu en bij het galvaniseren (verzinken, vertinnen, verzilveren, vergulden).

Bij de zoutvorming en de geleiding van elektrische stroom in een oplossing van een zout heb je in feite al kennis gemaakt met een tweetal redoxreacties. Zo heb je eerder geleerd dat bijvoorbeeld het zout NaCl uit de elementen Na en Cl₂ kan worden gevormd volgens:



Hierbij is sprake van elektronenoverdracht; elk Na atoom draagt een elektron over aan Cl-atoom onder vorming van een ionrooster.

Je kunt deze reactie opsplitsen in twee zogenaamde **halfreacties** (die opgeteld weer de reactievergelijking opleveren). Tenslotte schrijf je voor $2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^-$ weer gewoon $2 \text{Na}^+\text{Cl}^-$ of 2NaCl .

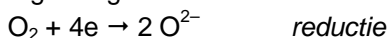
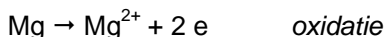


Bij deze reacties verandert de lading van de atomen. Het aantal afgestane en opgenomen elektronen is altijd gelijk. Bovendien moet de lading van de deeltjes in de reactievergelijking links van de pijl gelijk zijn aan de lading rechts.

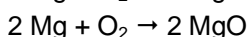
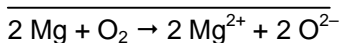
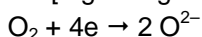
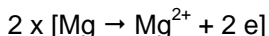
Het deeltje dat **elektronen opneemt** noemt men de **oxidator** en **wordt** daarbij **gereduceerd**; de **reductor staat elektronen af** en **wordt geoxideerd**.

Een **oxidatie** is dus het proces waarbij een deeltje elektronen afstaat en een **reductie** is het proces waarbij een deeltje elektronen opneemt.

Een ander voorbeeld is de oxidatie van magnesium door zuurstof. Zuurstof treedt op als oxidator en magnesium als reductor:



Oxidatie en reductie gaan altijd samen. Het aantal afgestane en opgenomen elektronen is altijd gelijk, dus moeten we de eerste halfreactie met twee vermenigvuldigen. Na optelling van beide halfreacties ontstaat de totale reactievergelijking van de redoxreactie. Tenslotte schrijf je voor $2 \text{Mg}^{2+} + 2 \text{O}^{2-}$ weer gewoon $2 \text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ of beter 2MgO .



Samenvattend:

- **reductie** = elektronenopname;
- **oxidatie** = elektronenafgifte;
- **reductor (red)** = deeltje dat elektronen kan afstaan;
- **oxidator (ox)** = deeltje dat elektronen kan opnemen.

2. Redoxreacties met metalen

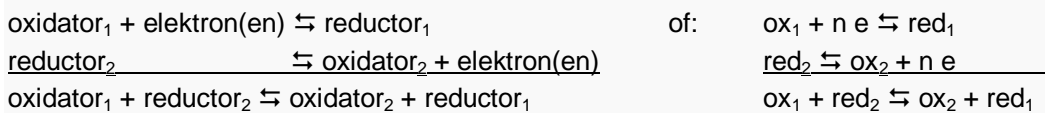
Bij de opdrachten 12, 14 en 15 was sprake van redoxreacties waarbij een **element reageerde met** een **ion** van een **ander element**. Het ion werd daarbij ontladen terwijl het element zelf een ion werd.

Het ging om de volgende redoxreacties:

1. $\text{Fe(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ (aan een CuSO_4 -oplossing werd staalwol toegevoegd)
2. $\text{Zn(s)} + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb(s)} + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ (een korrel Zn werd in een $\text{Pb(NO}_3)_2$ -oplossing gebracht)
3. $\text{Cu(s)} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag(s)}$ (een stukje koper werd in een AgNO_3 -oplossing gebracht)

Uit het eerste en derde voorbeeld blijkt dat halfreacties omkeerbaar zijn. Bij 1 is Cu^{2+} de oxidator, terwijl bij 3 Cu als reductor optreedt. Bovendien zijn het evenwichtsreacties, maar dat tonen we hier niet aan.

Het algemene schema voor een redoxreactie kan als volgt worden weergegeven:



We hebben bij opdracht 12 ook gezien dat, in het geval aan Fe^{2+} ionen (in de vorm van een FeSO_4 -oplossing) een stukje koper wordt toegevoegd, geen reactie optreedt, terwijl Cu (kan elektronen afstaan) een reductor en Fe^{2+} (kan elektronen opnemen) een oxidator is. Hieruit kun je concluderen dat Fe een sterkere reductor is dan Cu en dat Cu^{2+} een sterkere oxidator is dan Fe^{2+} . Meer algemeen geformuleerd:

Bij een redoxreactie zijn de reductor en de oxidator voor de pijl sterker dan de reductor en oxidator na de pijl.

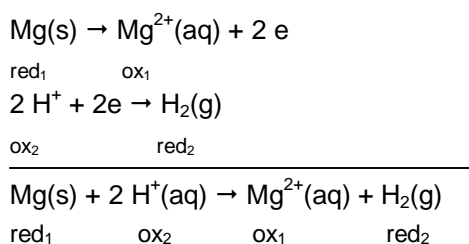
Aan de hand van soortgelijke proeven als 12, 14 en 15 kun je een reeks opstellen waarbij de metalen zowel als element (reductor) als ion (oxidator) naar sterkte gerangschikt staan. De belangrijkste staan hieronder weergegeven.

sterk	<u>oxidatoren</u>	<u>reductoren</u>	zwak (edel)
↑	$\text{Au}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons$	Au	↓
	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons$	Ag	
	$\text{Hg}^+ + e \rightleftharpoons$	Hg	
	$\text{Cu}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons$	Cu	
	$2 \text{H}^+ + 2 e \rightleftharpoons$	H_2	
	$\text{Pb}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons$	Pb	
	$\text{Fe}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons$	Fe	
	$\text{Zn}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons$	Zn	
	$\text{Al}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons$	Al	
	$\text{Mg}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons$	Mg	
	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons$	Na	
	$\text{Ca}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons$	Ca	
	$\text{Ba}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons$	Ba	
	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons$	K	
	zwak		

Afbeelding 1: Rangschikking van een aantal metalen in de vorm van oxidatoren en reductoren.

In de tweede kolom is van boven naar beneden de mate waarin het metaal elektronen kan afstaan groter. Bijvoorbeeld Fe staat gemakkelijker elektronen af dan Cu. Dit betekent dat Cu^{2+} ionen door Fe uit de oplossing worden verdrongen (onder vorming van Fe^{2+} ionen en het metaal Cu). Zo is uit de eerste kolom af te lezen dat bijvoorbeeld Cu^{2+} gemakkelijker elektronen opneemt dan de metaalionen die er onder staan. Deze rangschikking geeft tevens de indeling van de metalen in edel en onedel weer. Het meest edele metaal (in de tweede kolom) van de reeks (Au) staat boven aan en het meest onedele metaal onder aan. Goud wordt niet snel aangetast (staat niet snel elektronen af), terwijl van bijvoorbeeld natrium bekend is dat het zeer heftig met water reageert (onder vorming van Na^+ ionen, dus gemakkelijk elektronen afstaat).

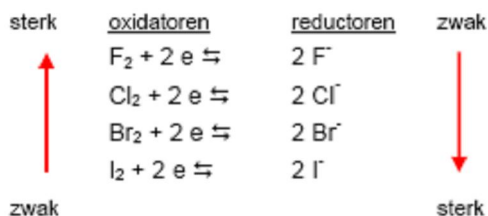
In deze zogenaamde **verdringingsreeks** is ook het element waterstof opgenomen; alle metalen die in de reeks onder waterstof staan, reageren met H^+ ionen onder waterstofontwikkeling. Een voorbeeld (zie opdracht 1 blz. 32) is de reactie van magnesium met zoutzuur:



3. Redoxreacties met niet-metalen

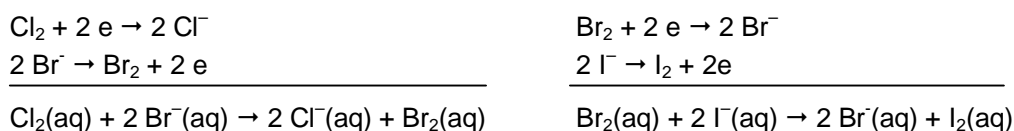
In opdracht 31 (blz. 38) is de oxidatorsterkte van de halogenen chloor, broom en jood onderzocht. Daarbij viel op dat de oxidatorsterkte overeenkomt met de volgorde van de halogenen in groep 17 van het periodiek systeem; fluor is de sterkste en jood de zwakste oxidator.

De verdringingsreeks van de halogenen kan als volgt worden weergegeven:



Afbeelding 2: Rangschikking van de halogenen in de vorm van oxidatoren en reductoren.

Net zoals bij de verdringingsreeks van de metalen kun je hieruit aflezen dat een halogeen een ion van een ander halogeen dat er onder staat verdringt (omdat het een zwakkere oxidator is dan het daarboven). Zo heb je gezien dat chloorwater ($\text{Cl}_2(\text{aq})$) reageert met een KBr- en een KI-oplossing en dat broomwater ($\text{Br}_2(\text{aq})$) ook met een KI-oplossing reageert. De vergelijkingen van de eerste en laatste reactie kunnen als volgt worden weergegeven.



4. Het voorspellen van redoxreacties

Voor het voorspellen van het verlopen van een redoxreactie maken we gebruik van tabel 48 van Binas. De oxidatoren zijn van boven naar beneden gerangschikt in afnemende sterkte en de sterkte van de reductoren neemt van boven naar beneden toe (vergelijk met afbeelding 1 en 2).

Voorbeelden:

Ga na of de volgende verlopen (alle concentraties van oplosbare stoffen zijn 1M). Geef de halfreacties en de totale reactievergelijkingen en geef aan welke deeltjes oxidatoren en reductoren zijn.

a. Mg + HF

1 Inventariseer welke deeltjes aanwezig zijn:

Mg(s), H⁺(aq) en F⁻(aq)

2 Zoek de (sterkste) oxidator:

H⁺(aq)

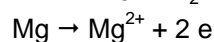
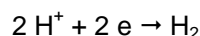
3 Zoek de (sterkste) reductor:

Mg(s)

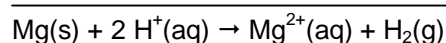
(omdat F⁻, van onderaf gezien, boven Mg staat, is Mg de sterkste reductor)

4 Schrijf de halfreacties op

(Mg staat onder H₂ en reageert dus met H⁺)



5 Leid hieruit de redoxreactie af



b. Br₂ + FeCl₂

1 Inventariseer welke deeltjes aanwezig zijn:

Br₂(aq), Fe²⁺(aq) en Cl⁻(aq)

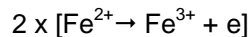
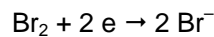
2 Zoek de (sterkste) oxidator:

Br₂(aq) (omdat Br₂ boven Fe²⁺ staat is Br₂ de sterkste oxidator)

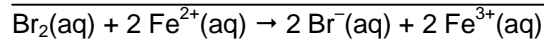
3 Zoek de (sterkste) reductor:

Fe²⁺(aq) (omdat Cl⁻, van boven naar beneden gezien, boven Fe²⁺ staat, is Fe²⁺ de sterkste reductor)

4 Schrijf de halfreacties op



5 Leid hieruit de redoxreactie af



c. Ag + HCl

1 Inventariseer welke deeltjes aanwezig zijn:

Ag(s), H⁺(aq) en Cl⁻(aq)

2 Zoek de (sterkste) oxidator:

H⁺(aq)

3 Zoek de (sterkste) reductor:

Ag(s)

(omdat Cl⁻, van onderaf gezien, boven Ag staat, is Ag de sterkste reductor)

Er treedt geen reactie op. Omdat Ag boven H₂ staat, reageert het niet met H⁺

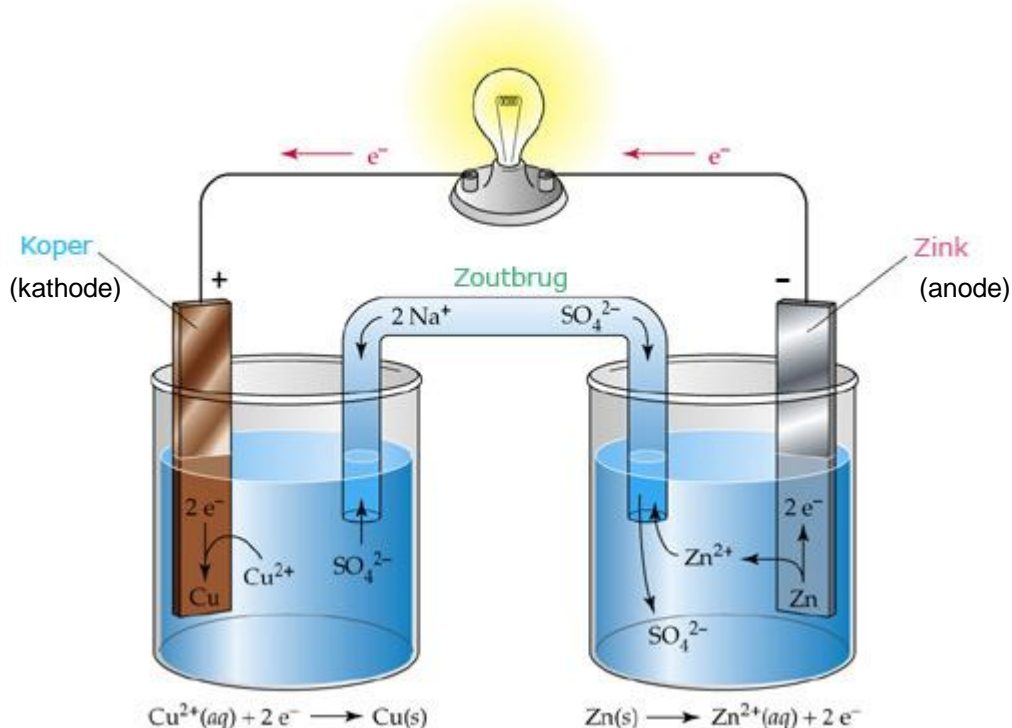
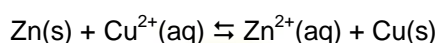
5. Elektrochemische of galvanische cellen¹

Batterijen zijn overal. Ze zorgen voor de elektrische energie voor bijvoorbeeld digitale horloges, mobiele telefoons, rekenmachines, laptops, enzovoort.

Een batterij is een *elektrochemische cel*. In elektrochemische cel treedt een *exotherme redoxreactie*, waarbij *chemische energie* wordt omgezet in *elektrische energie*. Bij direct contact tussen reductor en oxidator komt de reactie-energie vrij als warmte.

Door de elektronenoverdracht niet direct maar via een externe weg (stroomdraad) te laten verlopen komt deze energie grotendeels vrij als elektrische energie. De redoxreactie verloopt 'op afstand': elektronenopname en -afgifte gebeuren op verschillende plaatsen, waarbij de elektronen door de draad van de reductor naar de oxidator stromen. De stroomkring wordt gesloten door ionen in een verbindende elektrolyt tussen reductor en oxidator.

Eén van de eerste elektrochemische cellen is de zogenaamde *Daniell-cel*, gebouwd in 1836 door de Engelse natuurkundige J. F. Daniell. Deze cel is gebaseerd op de redoxreactie:



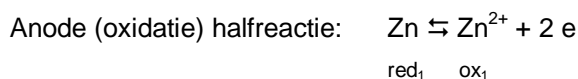
Afbeelding 3: De Daniell-cel

Een elektrochemische cel bestaat uit de volgende onderdelen:

- twee stoffen/deeltjes die als *reductor* en *oxidator* optreden;
- twee geleidende staven, waaraan de elektronenoverdracht plaatsvindt, de *elektroden*;
- een *zoutbrug*, een U-vormige buis die een gel bevat die doordrenkt is met een zoutoplossing, de *elektrolyt*.

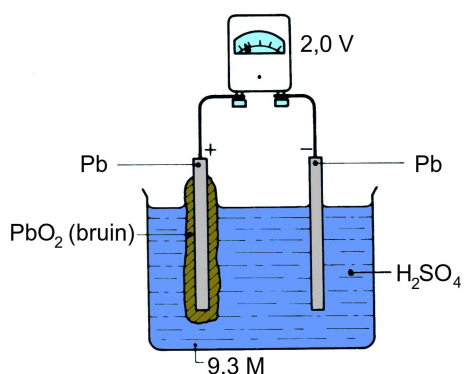
De elektrode waaraan de *oxidatie* plaatsvindt heet de *anode* en de elektrode waaraan de *reductie* plaatsvindt heet de *kathode*.

De anode- en kathode-halfreacties moeten worden opgeteld om de totale reactie te geven:



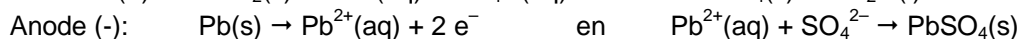
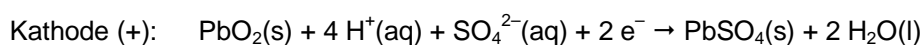
¹ De naam "galvanische cel" is aan dit type cel gegeven, omdat de Italiaanse geleerde Luigi Galvani (1737-1798), maar ook Alessandro Volta (1745-1827), pionierswerk hebben verricht op het gebied van de elektrochemie.

De loodaccu

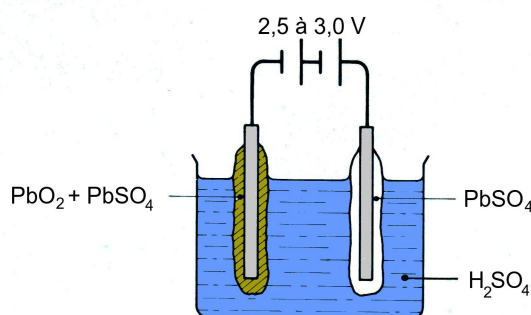


Afbeelding 5: stroomleverende accu ($V_c \approx 2 \text{ V}$)

Als de loodaccu stroom levert, spelen zich de twee volgende elektrode reacties af:

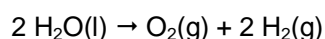
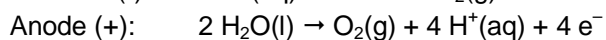
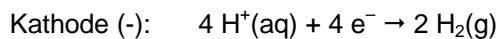


Ook aan de pluspool ontstaat slecht oplosbaar loodsulfaat. Al stroomleverend gaat de elektrolyt meer water en minder zwavelzuur bevatten. De bronspanning daalt daardoor. De mate van uitputting van de accu is zelfs te meten door de dichtheid van de elektrolyt te bepalen. De accu kan weer worden opgeladen door op de polen van de accu een spanning groter dan de bronspanning te zetten.



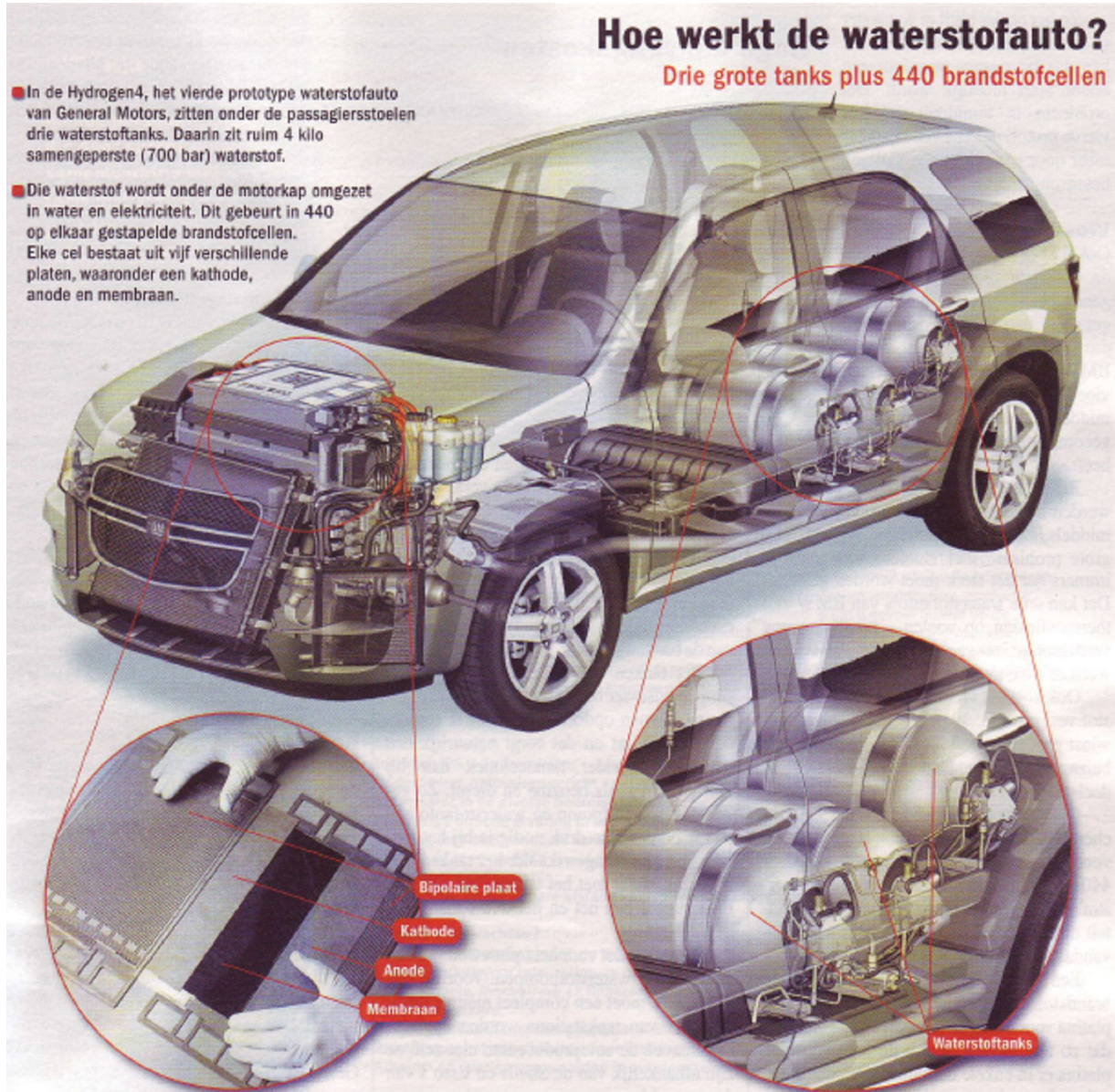
Afbeelding 6: Accu die wordt opgeladen

Het opladen van de loodaccu geschiedt zodanig dat beide elektrode reacties aan de polen in omgekeerde richting verlopen (zie onderdeel 6: Elektrolyse). Het zwavelzuur wordt steeds geconcentreerder. Als de oplading is beëindigd of wanneer het laden te snel gescijedt, vindt elektrolyse van water aan de polen plaats waardoor de accu kan exploderen:



Verklaar dat de anode en kathode bij het opladen van de batterij van pool zijn gewisseld.

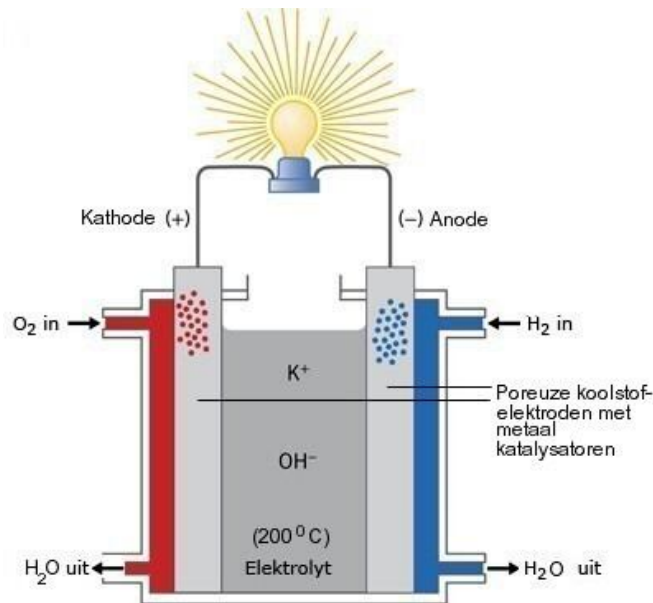
Brandstofcellen



Afbeelding 7: Hoe werkt de waterstofauto; naar Elsevier

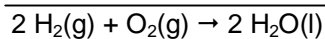
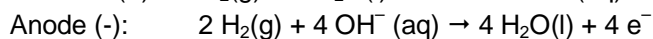
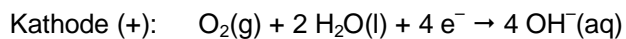
In de afbeelding hierboven wordt gesproken over een prototype waterstofauto die uitgerust is met 440 op elkaar gestapelde brandstofcellen. Met de brandstofcellen worden waterstofcellen bedoeld, die voor de stroomlevering zorgen waardoor een elektromotor wordt aangedreven zodat de auto kan rijden.

Een typische waterstofcel bestaat uit poreuze koolstofelektrodes die geïmpregneerd zijn met metalen katalysatoren en een hete KOH oplossing. De brandstof, $H_2(g)$, en de oxidator, $O_2(g)$ reageren niet direct met elkaar, maar in plaats daarvan stromen ze in gescheiden compartimenten waar H_2 aan de anode wordt geoxideerd en O_2 aan de kathode wordt gereduceerd.



Afbeelding 8: Model van een waterstofcel

De totale celreactie is simpelweg de omzetting van waterstof en zuurstof in water.



Corrosie

Corrosie is de algemene naam voor aantasting van materialen, in het bijzonder van metalen, door milieu-invloeden. Meestal gaat het om reacties met zuurstof uit de lucht. Het *roesten van ijzer* is het bekendste en het belangrijkste corrosieproces, omdat we dit metaal in de praktijk het meest toepassen. Het loont daarom de moeite om het *ijzer* tegen roesten te *beschermen*.

6 Elektrolyse

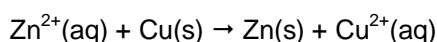
Tot nu toe hebben we gekeken naar cellen waarin spontaan redoxreacties verlopen waarbij stroom wordt geleverd. Het is mogelijk deze redoxreacties in omgekeerde richting te laten verlopen door een gelijkstroombron in de stroomkring op te nemen. We spreken dan van een *elektrolytische cellen* waarin *elektrolyse* plaatsvindt. De processen die in een galvanische en elektrolytische cel verlopen zijn dus *tegengesteld* aan elkaar. *Elektrolyse* is *gedwongen elektronenoverdracht* (geforceerde reactie; ox_1 staat *onder* red_2 ; reactie is endotherm) en de reactie in *galvanische cel* verloopt *spontaan* (ox_1 *boven* red_2 staat; reactie is exotherm). De celreactie van bijvoorbeeld de Daniell-cel: $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$ kunnen we in omgekeerde richting laten verlopen door een *gelijkstroombron* in het circuit op te nemen (zie afbeelding 9). De zinkelektrode wordt met de negatieve pool, de koperelektrode met de positieve pool van de stroombron verbonden. De stroombron *stuwt* elektronen naar de zinkelektrode die hierdoor negatief wordt opgeladen en zuigt elektronen *weg* van de koperelektrode die hierdoor positief wordt opgeladen. Gevolg is dat de Zn^{2+} ionen aan de negatieve pool worden gereduceerd volgens:

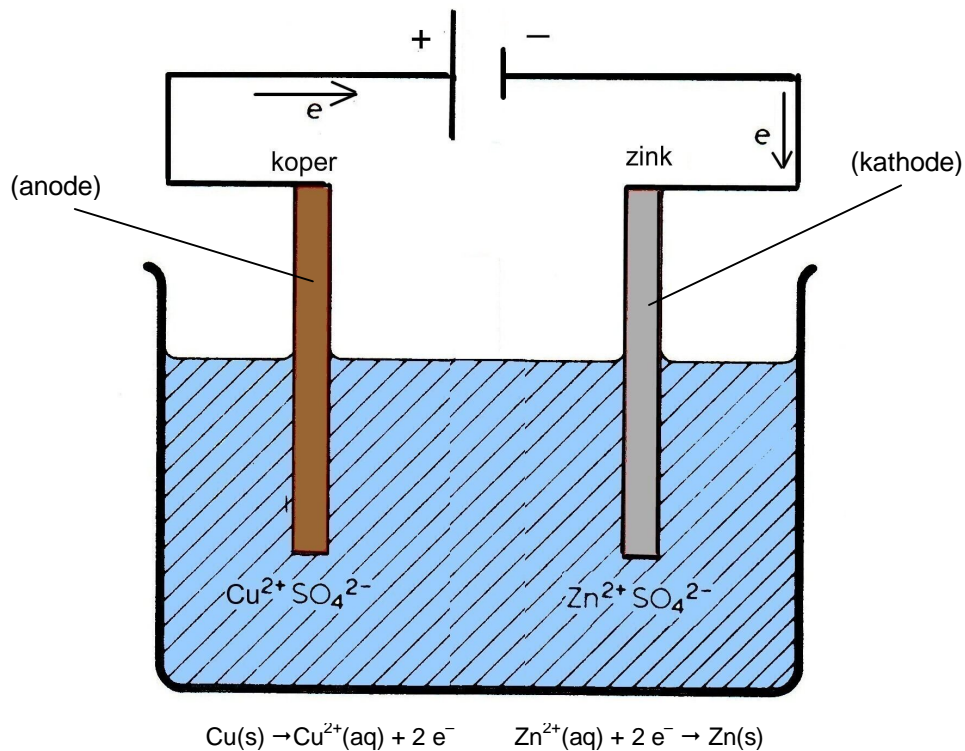


en aan de positieve pool koper wordt geoxideerd volgens:



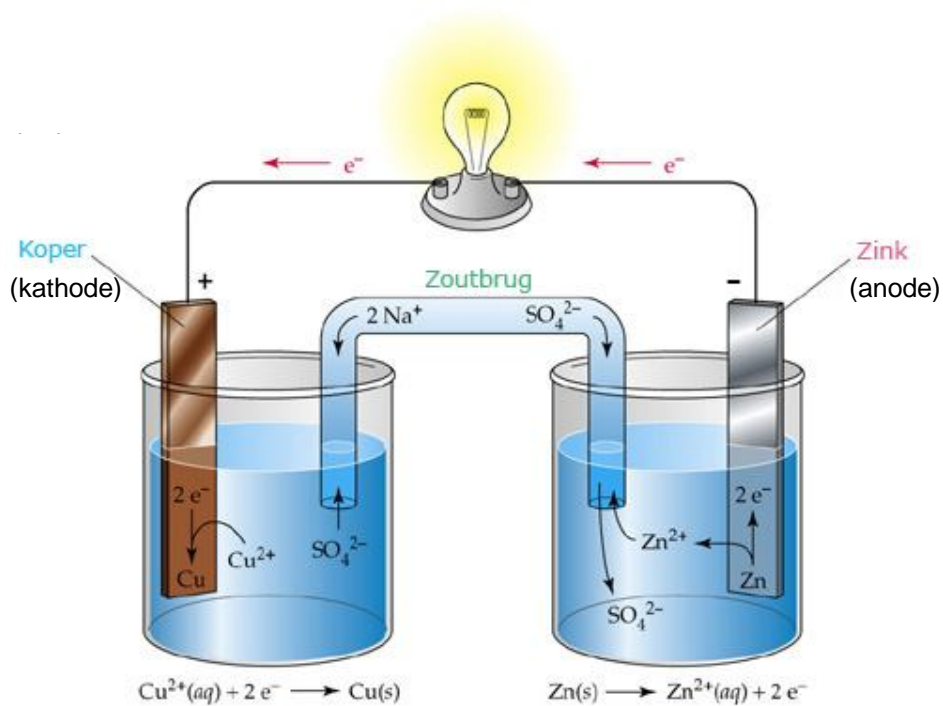
Optellen van beide halfreacties levert de celreactie:





Afbeelding 9: Elektrolysecel

Ter vergelijking met een galvanische cel is hieronder een afbeelding van de Daniell-cel opgenomen



Afbeelding 10: Galvanische cel

Merk op dat bij elektrolyse de tekens van anode en kathode verwisseld zijn in vergelijking met galvanische cellen. Immers per definitie vinden oxidatie en reductie respectievelijk plaats aan de anode en kathode. Bovendien is bij elektrolyse geen zoutbrug nodig.

Bij elektrolyse worden aan de negatieve pool elektronen opgenomen. Hiervoor komt de sterkste oxidator het eerst in aanmerking; dit is de stof die of het deeltje dat het gemakkelijkst elektronen opneemt.

Aan de positieve pool worden elektronen afgestaan. Hiervoor komt de sterkste reductor het eerst in aanmerking; dit is de stof die of het deeltje dat het gemakkelijkst elektronen afstaat. Een uitzondering hierop is Cl^- . Ondanks dat Cl^- zwakkere reductor is dan H_2O reageert Cl^- als eerste.

In hoofdstuk 1 is bij de stroomgeleiding de elektrolyse van gesmolten zinkchloride aan de orde geweest. Deze elektrolyse werd uitgevoerd met koperelektroden. Geef de vergelijkingen van de halfreacties.

Voorbeelden van toepassingen van elektrolyse zijn

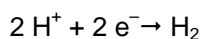
- productie van zeer onedele metalen uit hun ertsen;
- zuiveren van metalen;
- aanbrengen van dunne metaallaagjes;
- productie van chloor, natrium, natronloog, bleekloog en waterstof uit steenzout (NaCl) en water;
- opladen van accu's.

7 Elektrolyse van water

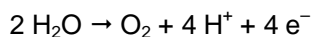
Ten slotte gaan we nader in op de elektrolyse van water. Wat in klas drie niet verteld is, is dat voor het verlopen van de elektrolyse van water de oplossing aangezuurd moet zijn.

In bijvoorbeeld verdund zwavelzuur zijn aanwezig: H^+ , SO_4^{2-} ionen en H_2O moleculen.

H^+ is een sterkere oxidator dan H_2O en neemt aan de min-pool gemakkelijker elektronen volgens:



H_2O is de reductor en wordt aan de plus-pool geoxideerd onder vorming van zuurstof volgens:



Optellen van beide halfreacties, nadat je de reductiereactie met 2 hebt vermenigvuldigd, levert de celreactie; de ontleding van water:

