

a

Schrijf de anode- en de kathodereacties voor de elektrolyse van een waterige oplossing van 0,02 mol/L CaI₂.

b

Schrijf de anode- en de kathodereacties voor de elektrolyse van een waterige oplossing van 0,02 mol/L CuBr₂.

	E^0
Ca ²⁺ / Ca	- 2,868 V
Cu ²⁺ / Cu	+ 0,342 V
I ₂ / I ⁻	+ 0,536 V
Br ₂ / Br ⁻	+ 1,066 V
H ₂ O / H ₂ , OH ⁻	- 0,828 V
O ₂ , H ⁺ / H ₂ O	+ 1,229 V

Oplossing

Bij een elektrolyse wordt de ene elektrode (kathode) verbonden met de negatieve pool en de andere elektrode (anode) met de positieve pool van een spanningsbron met voldoende grote spanning.

Tijdens de elektrolyse gebeurt er aan de kathode (elektronenoverschot) een reductiereactie. Het deeltje (molecule, ion) dat het gemakkelijkst gereduceerd wordt, zal daar gereduceerd worden.

Tijdens de elektrolyse gebeurt er aan de anode (elektronentekort) een oxidatiereactie. Het deeltje (molecule, ion) dat het gemakkelijkst geoxideerd wordt, zal daar geoxideerd worden.

Bij de elektrolyse van een gesmolten zout is er geen keuze: er is slechts één positief ion en één negatief ion. Het positieve ion zal dus gereduceerd worden, het negatieve ion geoxideerd.

Bij de elektrolyse van een waterige oplossing van een elektrolyt zijn er niet enkel die positieve en negatieve ionen aanwezig, maar ook het oplosmiddel water. Het water kan dus ook gereduceerd (aan de **kathode**) of geoxideerd worden (aan de **anode**).

In dit geval moeten we onderzoeken welke reductie en welke oxidatie het gemakkelijkst verloopt. Dit kunnen we afleiden uit de E^0 -waarden. Beter: we kunnen dit afleiden uit de E-waarden. Die zijn niet gelijk aan de E^0 -waarden indien niet alle activiteiten (concentraties, partiële drukken) gelijk zijn aan 1.

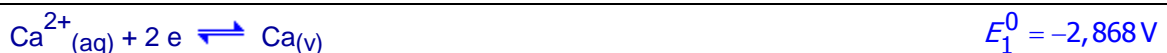
a

Elektrolyse van een waterige oplossing van 0,02 mol/L CaI₂ (→ Ca²⁺_(aq) + 2 I⁻_(aq))

$$\Rightarrow 0,02 \text{ mol/L Ca}^{2+}$$

$$\Rightarrow 0,04 \text{ mol/L I}^{-}$$

KATHODE = reductie van Ca²⁺ of van H₂O



E^0 negatief → evenwicht ligt links → moeilijke reductie

$$1 \quad E_1 = E_1^0 - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]} = -2,868 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,02} = \mathbf{-2,918 \text{ V}}$$

E meer negatief → evenwicht ligt meer links → reductie nog moeilijker



E^0 negatief → evenwicht ligt links → moeilijke reductie

$$2 \quad E_2 = E_2^0 - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log R_{\text{H}_2} \cdot [\text{OH}^{-}]^2 = -0,828 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 1 \cdot (10^{-7})^2 = \mathbf{-0,415 \text{ V}}$$

E minder negatief → evenwicht ligt minder links → reductie minder moeilijk

Beide reductie-evenwichten liggen links en verlopen dus moeilijk. Reductie-evenwicht 2 ligt het minst links. Reductie 2 is dus de minst moeilijke van beide: die reductie zal dus plaatshebben. Aan de kathode ontstaat dus waterstofgas volgens de reactie $2 \text{ H}_2\text{O} + 2 e \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2 \text{ OH}^{-}_{(aq)}$. De omgeving van de kathode wordt bovendien basisch (er ontstaat OH⁻).

ANODE = oxidatie van I^- of van H_2O



$$E_1^0 = +0,536 V$$

(I_2 is zo goed als onoplosbaar in water. De activiteit van $I_{2(v)}$ is 1.)

E^0 positief \rightarrow evenwicht ligt rechts \rightarrow reductie gemakkelijk \rightarrow oxidatie moeilijk

1

$$E_1 = E_1^0 - \frac{0,059 V}{2} \log [I^-]^2 = +0,536 V - \frac{0,059 V}{2} \log (0,04)^2 = \mathbf{+0,618 V}$$

E meer positief \rightarrow evenwicht ligt meer rechts \rightarrow reductie nog gemakkelijker \rightarrow oxidatie nog moeilijker



$$E_2^0 = +1,229 V$$

E^0 positief \rightarrow evenwicht ligt rechts \rightarrow reductie gemakkelijk \rightarrow oxidatie moeilijk

$$2 \quad E_2 = E_2^0 - \frac{0,059 V}{4} \log \frac{1}{P_{O_2} \cdot [H^+]^4} = +1,229 V - \frac{0,059 V}{4} \log \frac{1}{1 \cdot (10^{-7})^4} = \mathbf{+0,816 V}$$

E minder positief \rightarrow evenwicht ligt minder rechts \rightarrow reductie minder gemakkelijk \rightarrow oxidatie minder moeilijk

Beide reductie-evenwichten liggen rechts. Beide reducties zijn dus gemakkelijk; beide oxidaties verlopen dus moeilijk. Reductie-evenwicht 1 ligt het minst rechts. Oxidatie 1 is dus de minst moeilijke van beide: die oxidatie zal dus plaatshebben. Aan de anode ontstaat dus jodium volgens de reactie



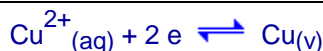
b

Elektrolyse van een waterige oplossing van 0,02 mol/L $CuBr_2$ ($\rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2 Br^-(aq)$)

$$\Rightarrow 0,02 \text{ mol/L } Cu^{2+}$$

$$\Rightarrow 0,04 \text{ mol/L } Br^-$$

KATHODE = reductie van Cu^{2+} of van H_2O



$$E_1^0 = +0,342 V$$

E^0 positief \rightarrow evenwicht ligt rechts \rightarrow gemakkelijke reductie

$$1 \quad E_1 = E_1^0 - \frac{0,059 V}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]} = +0,342 V - \frac{0,059 V}{2} \log \frac{1}{0,02} = \mathbf{+0,292 V}$$

E minder positief \rightarrow evenwicht ligt minder rechts \rightarrow reductie minder gemakkelijk



$$E_2^0 = -0,828 V$$

E^0 negatief \rightarrow evenwicht ligt links \rightarrow moeilijke reductie

$$2 \quad E_2 = E_2^0 - \frac{0,059 V}{2} \log P_{H_2} \cdot [OH^-]^2 = -0,828 V - \frac{0,059 V}{2} \log 1 \cdot (10^{-7})^2 = \mathbf{-0,415 V}$$

E minder negatief \rightarrow evenwicht ligt minder links \rightarrow reductie minder moeilijk

Reductie-evenwicht 1 ligt rechts, reductie-evenwicht 2 ligt links. Reductie 1 verloopt dus gemakkelijk, reductie 2 moeilijk. Reductie 1 zal dus plaatshebben. Aan de kathode ontstaat dus kopermetaal volgens de reactie $Cu^{2+}(aq) + 2 e \rightarrow Cu_{(v)}$.

ANODE = oxidatie van Br^- of van H_2O



$$E_1^0 = +1,066 \text{ V}$$

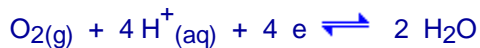
(Br_2 is zeer weinig oplosbaar in water. De activiteit van $\text{Br}_{2(\text{v})}$ is 1.)

E^0 positief \rightarrow evenwicht ligt rechts \rightarrow reductie gemakkelijk \rightarrow oxidatie moeilijk

1

$$E_1 = E_1^0 - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log [\text{Br}^-]^2 = +1,066 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log (0,04)^2 = \mathbf{+1,148 \text{ V}}$$

E meer positief \rightarrow evenwicht ligt meer rechts \rightarrow reductie nog gemakkelijker \rightarrow oxidatie nog moeilijker



$$E_2^0 = +1,229 \text{ V}$$

E^0 positief \rightarrow evenwicht ligt rechts \rightarrow reductie gemakkelijk \rightarrow oxidatie moeilijk

$$2 \quad E_2 = E_2^0 - \frac{0,059 \text{ V}}{4} \log \frac{1}{P_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4} = +1,229 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{4} \log \frac{1}{1 \cdot (10^{-7})^4} = \mathbf{+0,816 \text{ V}}$$

E minder positief \rightarrow evenwicht ligt minder rechts \rightarrow reductie minder gemakkelijk \rightarrow oxidatie minder moeilijk

Beide reductie-evenwichten liggen rechts. Beide reducties zijn dus gemakkelijk; beide oxidaties verlopen dus moeilijk. Reductie-evenwicht 2 ligt het minst rechts. Oxidatie 2 is dus de minst moeilijke van beide: die oxidatie zal dus plaatshebben. Aan de anode ontstaat dus zuurstofgas volgens de reactie $2 \text{H}_2\text{O} - 4 \text{e} \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})}$. De omgeving van de anode wordt bovendien zuur (er ontstaat H^+).