

Twee halfcellen worden geschikt met elkaar verbonden tot een galvanisch element.

$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	$E^\circ = + 0,800 \text{ V}$
$\text{Cu}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Cu}$	$E^\circ = + 0,342 \text{ V}$

Halfcel A

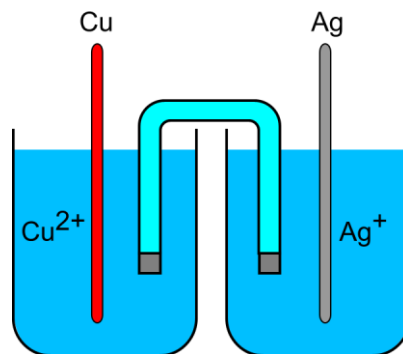
een koperstaaf gedompeld in 0,500 L 3,5 mol/L  $\text{Cu}^{2+}$  (aq)-oplossing

Halfcel B

een zilverstaaf gedompeld in 0,400 L 0,5 mol/L  $\text{Ag}^+$  (aq)-oplossing

- Wat is de elektromotorische kracht van de cel.
- Welke is de positieve elektrode en welke is de negatieve elektrode?
- Welke elektrode is de kathode en welke is de anode?
- Schrijf de celreactie.
- Is de reactie aflopend of niet?
- Bereken de concentraties van  $\text{Cu}^{2+}$  en van  $\text{Ag}^+$  in de respectievelijke halfcellen nadat de cel is leeggelopen?

### Oplossing



- Vermits in beide oplossingen de concentraties niet gelijk zijn aan 1 mol/L, berekenen we van beide halfcellen de potentialen.

#### Halfcel A

een koperstaaf gedompeld in 0,500 L 3,5 mol/L  $\text{Cu}^{2+}$  (aq) -oplossing



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

$$= +0,342 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{3,5} = +0,358 \text{ V}$$

#### Halfcel B

een zilverstaaf gedompeld in 0,400 L 0,5 mol/L  $\text{Ag}^+$  (aq) -oplossing



$$E_R = E_R^\circ - \frac{0,059 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$= +0,800 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{0,5} = +0,782 \text{ V}$$

### Galvanisch element

De  $E$  van het galvanisch element is het potentiaalverschil tussen beide halfcellen.

$$E = E_R - E_L$$

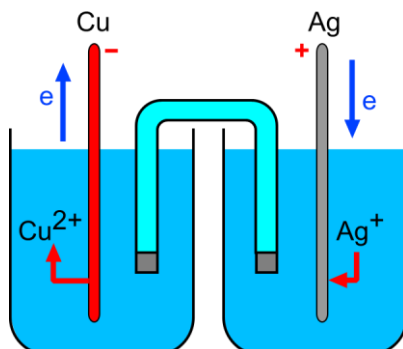
$$= 0,782 \text{ V} - 0,358 \text{ V}$$

$$= \mathbf{0,424 \text{ V}}$$

b)

Aangezien  $E_R > E_L$  is R ( $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{v})}$ ) de **positieve** en L ( $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{v})}$ ) de **negatieve** elektrode.

c)



Aangezien  $E_R > E_L$  zal in R een reductie ( $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Ag}_{(\text{v})}$ ) en in L een oxidatie ( $\text{Cu}_{(\text{v})} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ) plaatsgrijpen.

In R treedt de reductie op : **kathode**.

In L treedt de oxidatie op : **anode**.

d)

a=R	2	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + e \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{v})}$	$E_a = + 0,782 \text{ V}$
b=L	1	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{v})}$	$E_b = + 0,358 \text{ V}$
a-b		$2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{v})} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}_{(\text{v})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	$E_a - E_b = +0,424 \text{ V}$

Aan de kathode (a) heeft de reductie van  $\text{Ag}^+$  plaats: de  $\text{Ag}^+$ -ionen bewegen naar de kathode en worden daar gereduceerd tot Ag (de zilverstaaf wordt dikker).

Aan de anode (b) heeft de oxidatie van Cu plaats.  $\text{Cu}^{2+}$ -ionen verlaten de Cu-staaf (de koperstaaf wordt dunner).

e)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -E^0 nF \rightarrow \ln K = \frac{E^0 nF}{RT} \rightarrow \log K = \frac{nE^0}{0,059 \text{ V}}$$

$$\log K = \log \frac{K_a^2}{K_b} = 2 \log K_a - \log K_b$$

$$= 2 \frac{1E_a^0}{0,059 \text{ V}} - 1 \frac{2E_b^0}{0,059 \text{ V}} = 2 \frac{(E_a^0 - E_b^0)}{0,059 \text{ V}}$$

$$= 2 \frac{(0,800 \text{ V} - 0,342 \text{ V})}{0,059 \text{ V}} = 2 \frac{0,458 \text{ V}}{0,059 \text{ V}} = 15,53$$

$$\rightarrow K = 3,35 \cdot 10^{15}$$

Vermits  $K$  veel groter is dan 1, is de reactie aflopend.

f)

De celreactie is de volgende:  $2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{v})} \rightarrow 2 \text{Ag}_{(\text{v})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$

Vermits de reactie aflopend is zullen (praktisch) alle zilverionen, die oorspronkelijk in de R-cel aanwezig zijn, gereduceerd worden en zullen er in de L-cel half zoveel koper(2+)ionen gevormd worden (in de veronderstelling dat de koperstaaf dik genoeg is!).

mol	Ag <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
Begin	0,200	1,75
Δ	- 0,200	+ 0,100
Evenwicht	≈ 0	1,85

Als dit gebeurd is (men zegt dan dat de cel is leeggelopen), zijn de potentialen van beide halfcellen aan elkaar gelijk.

$$E_R = E_L$$

$$E_R^o - \frac{0,059 \text{ V}}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = E_L^o - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$0,800 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \times \log [\text{Ag}^+] = 0,342 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$0,800 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \times \log [\text{Ag}^+] = 0,342 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1,85 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}}$$

$$0,800 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \times \log [\text{Ag}^+] = 0,3588 \text{ V}$$

$$\log [\text{Ag}^+] = -7,48$$

$$[\text{Ag}^+] = 3,3 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Nadat de cel is leeggelopen geldt:

$$[\text{Ag}^+] = 3,3 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ en } [\text{Cu}^{2+}] = \frac{1,85 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 3,70 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$