

## Hoofdstuk 7 : INDIREKTE REDOXREACTIES (met elektrodes)

Naast de directe zijn er ook indirecte redoxreacties. Dat wil zeggen: er is geen direct contact tussen de deeltjes van de oxidator en reductor. De overdracht van de elektronen gaat via metaaldraden of ander geleidend materiaal.

Buiten de cel om zorgen geleidende draden voor het elektronentransport van de RED naar de OX, zonder direct contact tussen de reagentia. De reagentia ontmoeten elkaar niet. De halfreacties vinden plaats aan het oppervlak van elektrodes (meestal ook een metaal of grafiet).

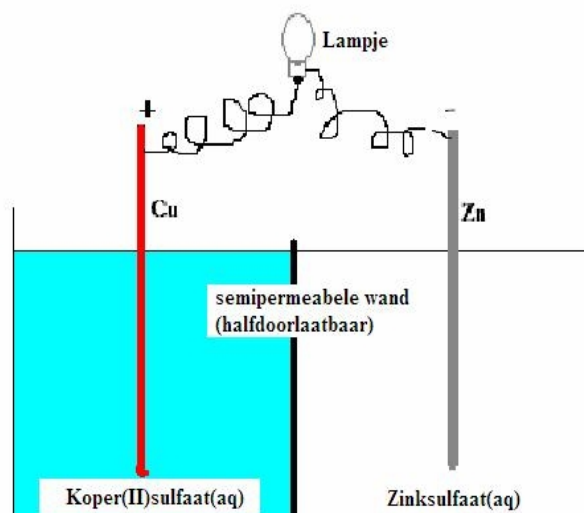
Er zijn twee soorten indirecte redoxreacties:

1. **spontane** indirecte redoxreacties, als sterke stoffen reageren en zwakke stoffen produceren. Deze reacties zijn meestal ook exotherm.
2. **gedwongen** indirecte redoxreacties, als zwakke stoffen moeten reageren en sterke stoffen vormen. Deze reacties zijn meestal endotherm.

Bij alle indirecte redoxreacties, worden elektroden toegepast.

### 1. HET GEBRUIK VAN ELEKTRODEN

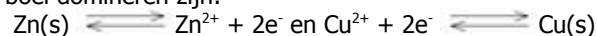
Hieronder zie je een schema van een eenvoudige chemische cel met koper/zink elektroden. Bestudeer dit schema met aandacht:



De koperstaaf is de positieve electrode (anode) en de zinkstaaf is de negatieve electrode (kathode)

In dit complexe geheel kunnen we een voldoende sterke oxidator ontdekken ( $\text{Cu}^{2+}$ ) en ook een redelijk sterke reductor (Zn)

De (spontane) reacties die de boel domineren zijn:



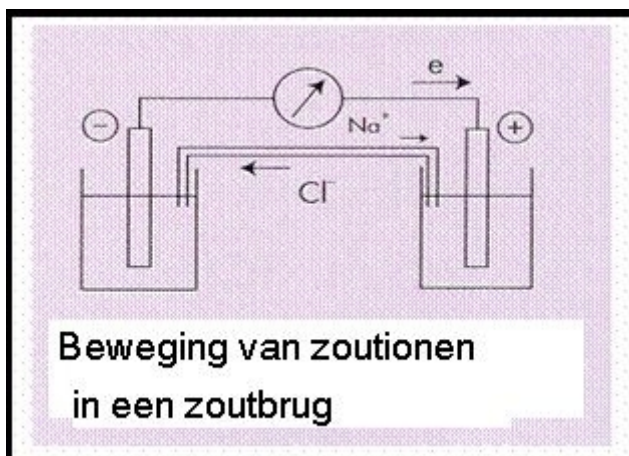
Het realiseren van een redoxreactie aan het oppervlak van een elektrode vergt vrijwel altijd een zekere activeringsenergie. De reactie moet op gang gebracht worden.

Voorals er bij de reactie gasvormige producten ontstaan, kan die activeringsenergie flink oplopen.

Indirecte redoxreacties vinden alleen plaats als er tussen de elektroden een omgeving is, een milieu, dat geleidend is voor elektrische stroom (d.w.z.: er moeten geladen deeltjes aanwezig zijn die vrij kunnen bewegen, zoals ionen van opgeloste of gesmolten zouten).

Je ziet dus dat de stroomkring bij de opstelling van een indirecte redoxreactie gesloten moet zijn en dat een deel wordt gevormd door geleidende metaaldraden en elektroden met vrije elektronen en het andere deel wordt gevormd door een oplossing of gesmolten stof met vrije ionen. Die vrije ionen kunnen bewegen tussen de positieve en negatieve elektrode.

Om deze beweging mogelijk te maken moeten de elektroderuimtes contact hebben. Dat kan een halfdoorlatende wand (semipermeabel membraan) zijn of anders - als de twee elektroderuimten bvb. niet tegen elkaar aan staan - moeten die ruimten verbonden worden met een ionenbrug (een zoutbrug). Dat is een buisje dat gevuld is met zoutige gel.



Een elektrode kan gebrek hebben aan elektronen; dan is die elektrode positief. De positieve elektrode wordt **anode** genoemd.

Een elektrode kan overschot hebben aan elektronen; dan is die elektrode negatief. Dit is de **kathode**

Truukje om dit te onthouden : "**KNAP**" => **Kathode-Negatief // Anode-Positief**

Elektroden zijn gemaakt van geleidend materiaal: meestal een metaal, soms grafiet. Deze stoffen bevatten vrije elektronen in een metaalrooster. Deze vrije elektronen kunnen vrij bewegen binnen de elektroden maar gaan wel altijd van de negatieve naar de positieve kant (= éénrichtingsverkeer).

## 2. INERTE EN DEELNEMENDE ELEKTRODEN

Als het elektrodemateriaal niet aan de redoxreactie deelneemt, dan is deze elektrode INERT. Het enige dat ie doet is elektronen transporteren, maar hij neemt niet deel aan de eigenlijke redoxreactie. Voorbeelden zijn: goud, platina en grafiet.

Anderzijds gebruikt men ook wel elektroden die gemaakt zijn van materiaal dat echt meedoet aan de redoxreactie. Dit is bijvoorbeeld het geval met een ijzer- of zinkelektrode. Een ijzerstaaf kan prima als elektrode dienen, maar kan dan positieve ijzerionen in de oplossing sturen terwijl de elektronen in de staaf achterblijven. Een elektrode die zo gebruikt wordt lost dus langzaam op.

Het ijzer ondergaat de volgende halfreactie:  $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

waarbij:

1. Fe het ijzer is van de elektrode
2. De  $\text{Fe}^{2+}$  -ionen de oplossing ingaan en zich vrij gaan bewegen in de richting van de negatieve elektrode
3. De elektronen blijven achter in de ijzerelektrode om mee te doen aan de elektronenoverdracht en het elektronentransport.

Een deelnemende elektrode is altijd gemaakt van neutrale, niet-edele metalen. Deze dienen als reductoren. Ze kunnen dus elektronen afstaan.

De "elektrode-ruimte" is de ruimte direct rondom een anode of kathode, het oppervlak inclusief. Daar vinden de halfreacties plaats bij indirecte redoxreacties.

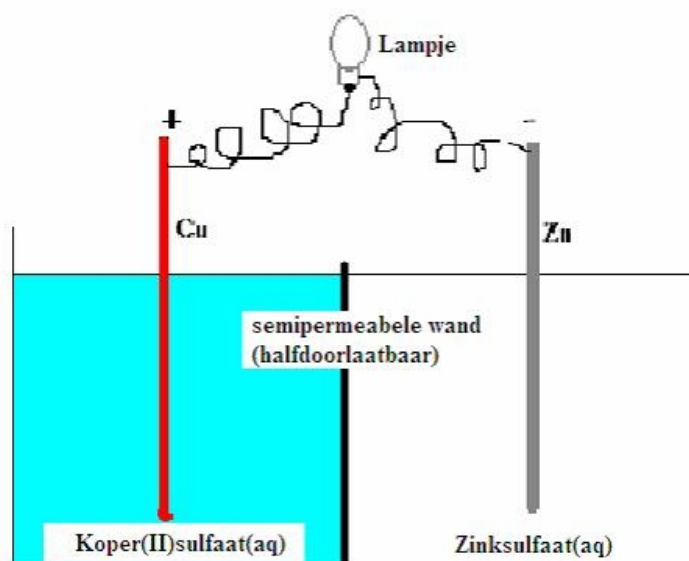
Het kan zijn dat de kathode- en anoderuimte niet fysisch gescheiden zijn, dus dat alles plaats vindt in één oplossing of vloeistof. Om het milieu overal gelijk te houden wordt er soms zelf continu geroerd in de oplossing.

Maar vaak verlopen de twee processen gescheiden en worden de twee elektroderuimten zoveel mogelijk apart gehouden, door gebruik te maken semipermeabele wanden of van zoutbruggen. Dit heeft meestal tot doel om de producten niet bij elkaar te brengen, als die producten samen zouden reageren, bijvoorbeeld, een neerslag vormen of een gas.

De zoutbrug zorgt ervoor dat er een verbinding is, anders is er geen gesloten circuit en is stroomdoorgang onmogelijk (dus ook elektronenoverdracht). In dit geval moet er wel voor gezorgd worden dat de ionen van die zoutbrug zelf niet aan de redoxreactie meedoen.

De keuze voor of tegen gescheiden elektroderuimten heeft alles te maken met wat men wil van de betreffende redoxreactie.

### 3. INDIREKTE EN SPONTANE REACTIES : Batterijen en accu's; elektrochemische cellen, galvanische elementen



Koperionen zijn sterker oxidator dan Zinkionen; de koperionen pakken elektronen van de koperstaaf, worden atomen en voegen zich bij die staaf, die op zijn beurt positief geladen wordt. Koper is zwakkere reductor dan Zink; de zinkatomen van de zinkstaaf gaan als zinkionen in oplossing en laten elektronen achter in die zinkstaaf, die dus negatief wordt.

Spontane redoxreacties verlopen normaal gesproken in direct contact tussen de deeltjes van de oxidator en de reductor, maar kunnen ook indirect, op afstand, plaats vinden aan de oppervlaktes van de elektrodes.

Bijvoorbeeld in het geval van de reeds genoemde Cu/Zn-elektrode.

Het zink lost spontaan op, vormt zinkionen, met achterlaten van elektronen in de zinkstaaf die daardoor negatief opgeladen wordt.

De koperionen pakken elektronen op van de koperstaaf en zo worden dit koperatomen die zich meteen samenvoegen met de hele koperstaaf die daardoor een positieve lading krijgt.

In elektrochemische cellen (galvanische elementen) vindt dus een spontane omzetting plaats van chemische energie naar elektrische energie. Sterke stoffen reageren (oxidator en reductor), via elektroden (indirect dus), terwijl er zwakkere producten worden gevormd.

De elektronen worden getransporteerd en overgedragen via externe geleidende verbindingen (stroomdraden en elektroden). De beweging van de elektronen door de stroomdraden is de elektrische stroom. De toepassingen kennen we allemaal wel: batterijtjes en accu's.

Bekijk de volgende evenwichten eens aan twee elektroden:



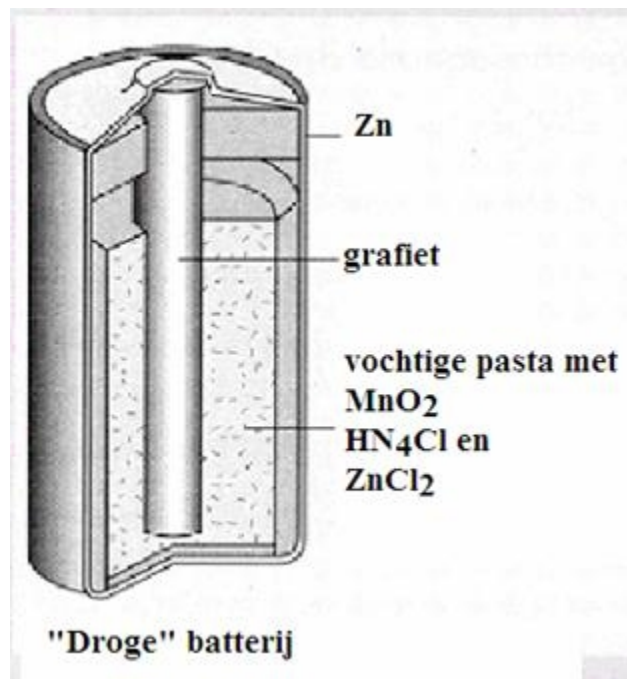
Als een batterij stroom levert (elektronen verstuurt), komen die elektronen van de negatieve elektrode en bewegen zich buitenom naar de positieve elektrode.

Bij evenwicht (a) domineert de vorming van koper (het evenwicht ligt links). Zodra de elektronen bij deze pool arriveren, kan het evenwicht zich nog meer naar links verschuiven.

Bij evenwicht (b) domineert de vorming van zinkionen. Zodra elektronen daar wegtrekken, probeert dit evenwicht verder te verschuiven, ook naar links.

Deze twee processen gaan geruime tijd door, net zolang tot één van de reagenten (Koperstaaf of Zinkionen) op is. De batterij noemen we dan 'leeg'.

Een batterijtje moet dus een sterke oxidator en een sterke reductor bevatten die niet direct met elkaar mogen reageren binnenin de batterij. De elektronenoverdracht moet buitenom gaan, indirect dus via stroomdraden.



#### 4. INDIRECT EN NIET-SPONTAAN : elektrolyse

Het is gebruikelijk dat een chemisch evenwicht zich verschuift van de sterke naar de kant van de zwakke stoffen (spontane reactie).

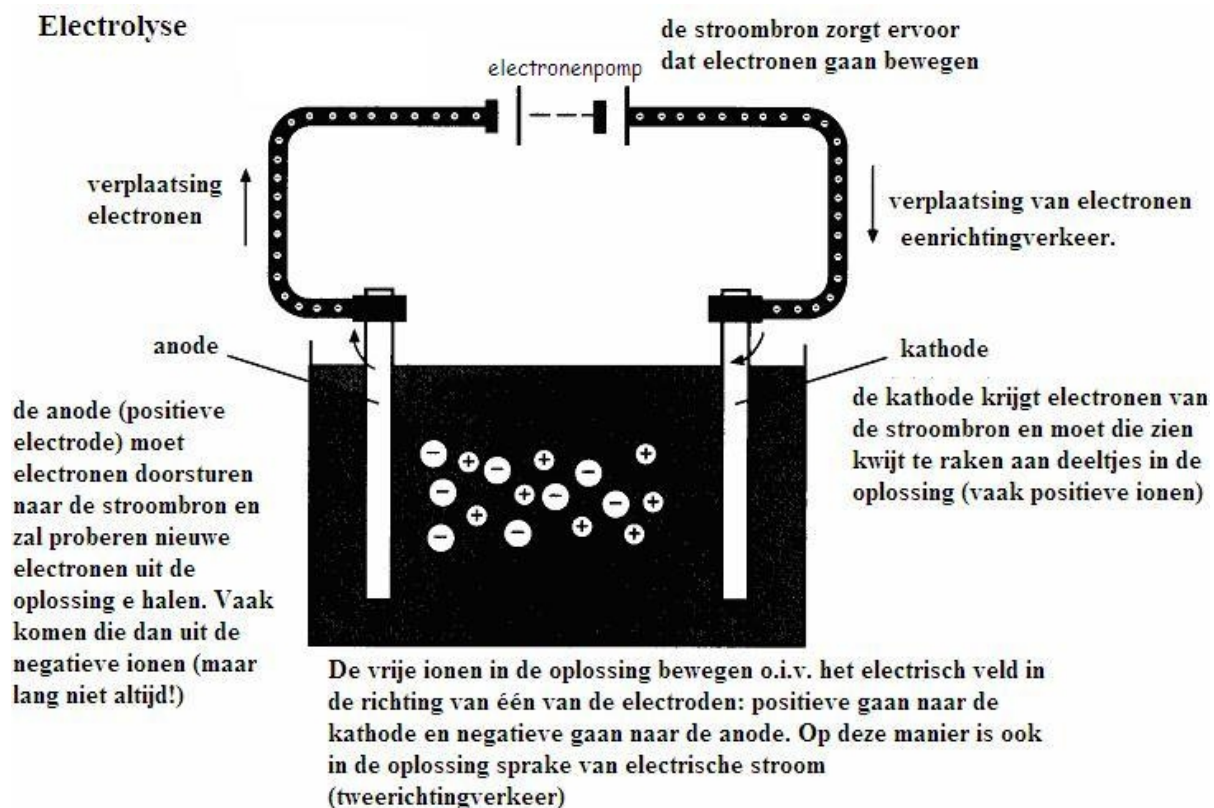
Maar het kan ook anders: we kunnen een redoxreactie dwingen om andersom te verlopen en daarvoor gebruiken we externe krachten, namelijk een stroombron die verbonden is met de elektroden in het elektrochemische systeem. We spreken dan van "**elektrolyse**".

We hebben weer twee elektroden. Aan één daarvan vindt de half-reactie plaats van de reductor en aan de andere de half-reactie van de oxidator.

De uitwendige stroombron heeft een positieve en een negatieve pool.

Wanneer je de negatieve pool van de stroombron verbindt met een elektrode stuurt die dan vele elektronen naar die elektrode, die daardoor dus negatief wordt (kathode).

De positieve pool van de stroombron verbindt je met de andere elektrode die daardoor elektronen moet afstaan aan de stroombron en positief wordt (anode).



Deze geladen elektroden - als de lading voldoende is - gaan nu als volgt te werk:

**De kathode (negatief) zal proberen elektronen kwijt te raken en zoekt naar deeltjes die elektronen willen opnemen (dat moeten dus oxidatoren zijn)**

**De anode (positief) zal proberen elektronen te pakken en zoekt naar deeltjes die elektronen willen afstaan (dat moeten dus reductoren zijn)**

Als er deeltjes / stoffen in de elektroderuimten zijn die elektronen willen afstaan of opnemen - en dat mogen best zwakke reductoren of oxidatoren zijn - dan zal dat ook gebeuren **als tenminste de externe stroombron voldoende sterk is.**

Hoe zwakker de aanwezige oxidator of reductor, des te hoger voltage er nodig is van de uitwendige stroombron.

Die oxidatoren en reductoren kunnen moleculen, atomen of ionen zijn.

Je kan de redox Tabellen raadplegen om te zien wat als reductor of oxidator zal optreden.

Let op: complexe ionen, vooral die ionen met zuurstof, zoals bvb. als sulfaat, hebben moeite met het meedoen aan dit soort elektrolyse reacties wegens een hoge activeringsenergie.

Elektroden maken indirecte redoxreacties mogelijk. De bijbehorende elektronenoverdracht gebeurt niet door direct contact van de reagerende deeltjes, maar via geleidend materiaal.

Ook bij elektrolyse kan de elektrode gemaakt zijn van inert materiaal (grafiet, platina) of ze neemt deel aan de elektrolyse, bijvoorbeeld als een elektrode gemaakt is van zink of koper.

Denk er ook aan dat de vloeistof tussen de elektroden geleidend moet zijn en dus ionen moet bevatten.