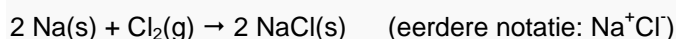


Redoxreacties; een aanvulling op hoofdstuk 13

1. Elektronenoverdracht

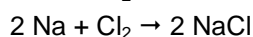
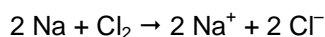
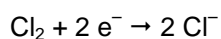
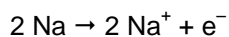
In dit hoofdstuk maken we kennis met zogenaamde **redoxreacties**. Dit zijn reacties waarbij **elektronenoverdracht** plaatsvindt. De naam redoxreactie is een samentrekking van reductie- en oxidatiereactie. Dit type reactie komt veel in de praktijk voor. Bijvoorbeeld bij verbrandingen, maar ook in een 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 .

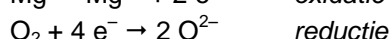
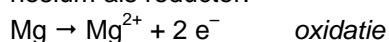


Bij deze reacties verandert de lading van de atomen. Het aantal afgestane en opgenomen elektronen is altijd gelijk. Bovendien moet de lading van de deeltjes in de reactievergelijking links van de pijl gelijk zijn aan de lading rechts.

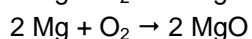
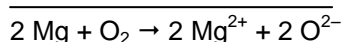
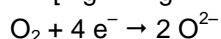
Het deeltje dat **elektronen opneemt** noemt men de **oxidator** en **wordt** daarbij **gereduceerd**; de **reductor staat elektronen af** en **wordt geoxideerd**.

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

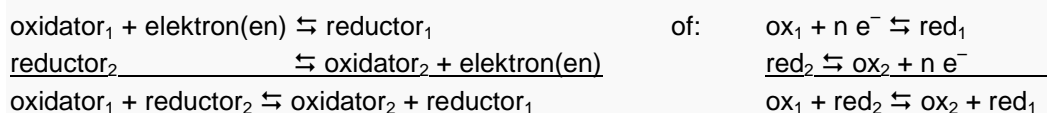
Bij de opdrachten 25 en 26 was sprake van redoxreacties waarbij een **element reageerde met een ion** van een **ander element**. Het ion werd daarbij ontladen terwijl het element zelf een ion werd.

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.

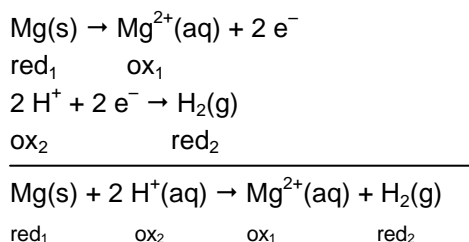
Aan de hand van soortgelijke proeven als 12, 14 en 15 kun je een reeks opstellen waarbij de metalen zowel als element (reductor) als ion (oxidator) naar sterkte gerangschikt staan. De belangrijkste staan hieronder weergegeven.

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

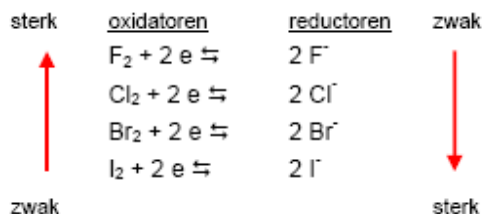
In deze zogenaamde **verdringingsreeks** is ook het element waterstof opgenomen; alle metalen die in de reeks onder waterstof staan, reageren met H^+ ionen onder waterstofontwikkeling. Een voorbeeld (zie opdracht 1 blz. 32) is de reactie van magnesium met zoutzuur:



3. Redoxreacties met niet-metalen

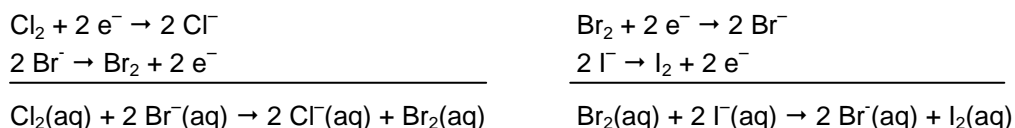
In opdracht 38 (blz. 129) is de oxidatorsterkte van de halogenen chloor, broom en jood onderzocht. Daarbij viel op dat de oxidatorsterkte overeenkomt met de volgorde van de halogenen in groep 17 van het periodiek systeem; fluor is de sterkste en jood de zwakste oxidator.

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 opstellen van redoxreacties

Redoxreacties kunnen plaatsvinden in zowel zuur als in neutraal of basisch milieu.

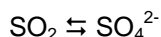
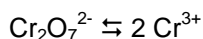
Als de halfreacties niet bekend zijn, kun je met behulp van de volgende regels, die aan de hand van twee voorbeelden stap voor stap zullen worden toegelicht, de redoxreactie opstellen.

Voorbeeld 1

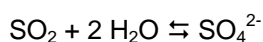
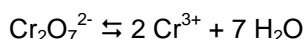
Wanneer zwaveldioxide in een met azijnzuur aangezuurde oplossing van kaliumdichromaat ($K_2Cr_2O_7$) wordt geleid, verandert de kleur van de oplossing van oranje – veroorzaakt door de dichromaationen – in groen, de kleur van chroom(III)ionen. Tevens kunnen na de reactie in de oplossing sulfaationen worden aangetoond.

Voor het opstellen van de redoxreacties worden de volgende regels toegepast:

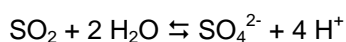
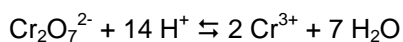
1. Stel de *redoxkoppels* op en zorg dat het aantal atomen van elk element, met uitzondering van waterstof- en zuurstofatomen, links en rechts even groot is.



2. Maak de *zuurstofbalans* kloppend met H_2O -moleculen.

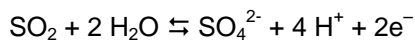
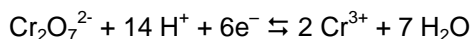


- 3a. Maak de *waterstofbalans* kloppend met H^+ -ionen.

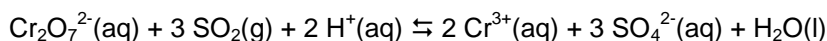
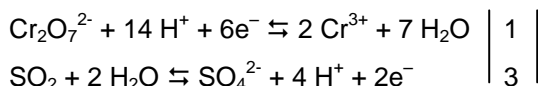


- (3b. Voeg in *neutraal of basisch* milieu aan beide kanten van de halfreacties evenveel OH^- -ionen toegevoegd als er H^+ -ionen in de vergelijking staan.)

4. Vul de ontbrekende *lading* aan met elektronen.



5. *Vermenigvuldig* de *halfreacties* zodanig dat het aantal opgenomen elektronen gelijk is aan het aantal afgestane elektronen en *tel* tenslotte beide halfreacties *op*. Vermeld ook de *toestanden*.

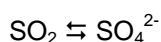


Voorbeeld 2

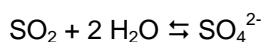
Bij het inleiden van zwaveldioxide in een basische oplossing van kaliumpermanganaat ($KMnO_4$) verdwijnt de paarse kleur van de permanganaationen en ontstaat een bruin neerslag van bruinsteen (MnO_2). Tevens kunnen na de reactie in de oplossing sulfaationen worden aangetoond.

Het opstellen van de redoxvergelijking gaat nu als volgt.

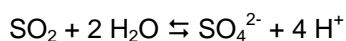
1. $MnO_4^- \rightleftharpoons MnO_2$



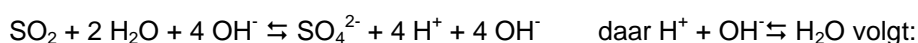
2. $MnO_4^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2 H_2O$

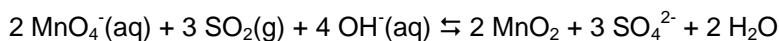
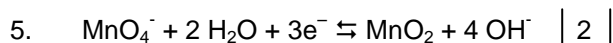
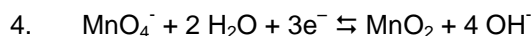
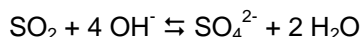
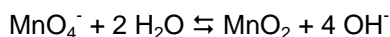


- 3a. $MnO_4^- + 4 H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2 H_2O$



- 3b. $MnO_4^- + 4 H^+ + 4 OH^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2 H_2O + 4 OH^-$





Opgaven

Stel, als de reactie verloopt, de redoxreacties op voor de volgende reacties:

1. Een aangezuurde oplossing van kaliumpermanganaat reageert met een magnesiumsulfieloplossing.
2. Een verdunde oplossing van salpeterzuur reageert met een oplossing van ijzer(II)sulfaat.
3. Een joodoplossing reageert met een oplossing van natriumthiosulfaat.
4. Waterstofperoxide reageert met een met zoutzuur aangezuurde kaliumjodideoplossing.
5. Een oplossing van kaliumpermanganaat reageert met een aangezuurde oplossing van kaliumnietriet.
6. Chloor wordt in een met geconcentreerd zoutzuur aangezuurde tin(II)chloride-oplossing geleid.
7. Geconcentreerd zwavelzuur reageert met een kaliumbromide-oplossing.

Stel de redoxreacties op voor de volgende reacties:

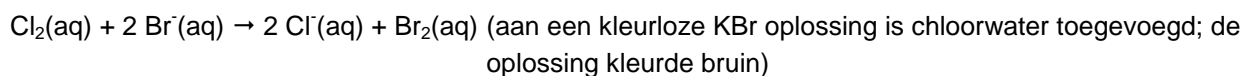
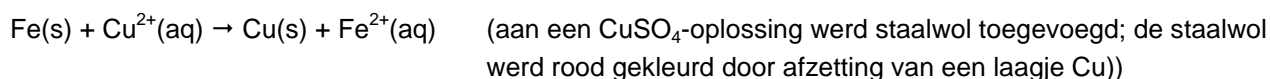
8. Door koken, in aanwezigheid van zinkpoeder, wordt het nitraation in basische oplossing gereduceerd tot ammoniak; uit zink ontstaat het complexe $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ -ion.
9. In basisch milieu reageert een oplossing van mangaan(II)sulfaat met een oplossing van natriumperchloraat (NaClO_3) tot bruinsteen (MnO_2) en chloordioxide.
10. Een oplossing van natriumhypochloriet (NaClO) reageert in basisch milieu met het chromietion ($\text{Cr}(\text{OH})_4^-$) tot het chromaation ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en het chloride-ion.

5. Het voorspellen van redoxreacties met behulp van standaard elektrodepotentialen

In tabel 48 is ook een kolom opgenomen met zogenaamde standaard elektrodepotentialen¹, uitgedrukt in volt. De getalwaarden hiervan kun je gebruiken als maat voor de sterkte van oxidatoren en reductoren. Voor oxidatoren geldt dat een hoge waarde van V_0 overeenkomt met een grote oxidatorsterkte. Een grote reductorsterkte daarentegen correspondeert met een lage waarde van V_0 .

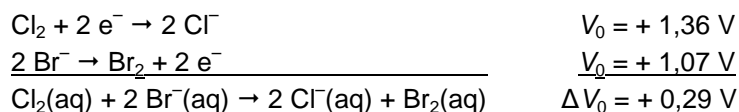
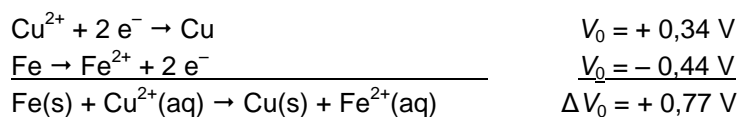
Hoe groter V_0 , hoe sterker de oxidator is en hoe zwakker zijn bijbehorende reductor.

Van de volgende redoxreacties weten we al dat ze verlopen (zie punt 2.1 en 3):



De standaard elektrodepotentialen van de redoxkoppels zijn:

¹ De standaard elektrodepotentialen gelden bij concentratie van 1 mol L^{-1}



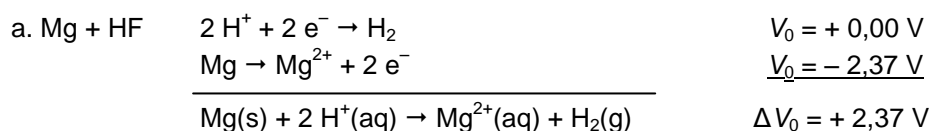
Het blijkt dat een aflopende reactie optreedt als het verschil tussen de betreffende elektrodepotentialen, ΔV_0 , groter is dan 0,3 V.

De volgende vuistregel blijkt te gelden voor elke combinatie van een oxidator en een reductor:

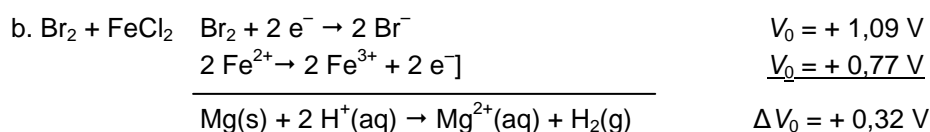
- de reactie is aflopend als $V_0(\text{ox}_1, \text{red}_1) > V_0(\text{ox}_2, \text{red}_2)$,
in de praktijk moet het verschil $\Delta V_0 \geq 0,3 \text{ V}$ zijn;
- de reactie verloopt niet als $V_0(\text{ox}_1, \text{red}_1) < V_0(\text{ox}_2, \text{red}_2)$,
in de praktijk moet het verschil $\Delta V_0 \leq - 0,3 \text{ V}$ zijn;
- er stelt zich een evenwicht in als $- 0,3 \text{ V} \leq \Delta V_0 \leq 0,3 \text{ V}$.

Let erop dat je bij deze methode altijd de reductie (elektronenopname) bovenaan zet.

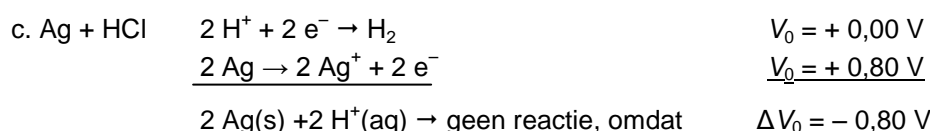
Laten we de eerder gegeven voorbeelden a, b en c ook eens op deze manier bekijken.



Deze reactie is aflopend omdat $\Delta V_0 > 0,3 \text{ V}$.



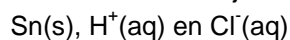
Ook deze reactie is aflopend omdat $\Delta V_0 > 0,3 \text{ V}$.



De volgende reactie is een voorbeeld van een redoxreactie waarbij zich een evenwicht instelt:

Tin wordt overgoten met geconcentreerd zoutzuur.

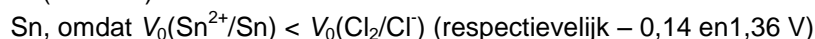
1 Inventariseer welke deeltjes aanwezig zijn:



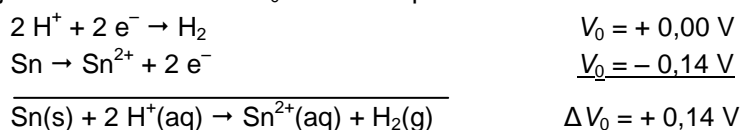
2 Zoek de (sterkste) oxidator:



3 Zoek de (sterkste) reductor:



4 Schrijf de halfreacties met V_0 waarden op:



5 Ga na of de redoxreactie aflopend, een evenwicht is of niet verloopt

