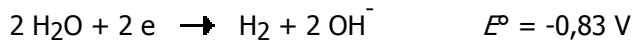


Bij het uitvoeren van de elektrolyse van water met een voltameter (toestel van Hoffman) stel ik telkens vast dat de volumeverhouding tussen waterstofgas en zuurstofgas niet beantwoordt aan de te verwachten 2:1-verhouding. Toen ik de laatste keer de proef uitvoerde verkreeg ik 43,7 mL waterstofgas en 19,0 mL zuurstofgas. Wat kan daar de oorzaak van zijn?

Het probleem dat jij aanhaalt is algemeen gekend. Het antwoord op jouw vraag is echter niet eenvoudig.

Elektrolyse van zuiver water

Aan de **kathode** heeft de **reductie** van water plaats:



Deze reductie is, gezien de negatieve E° , moeilijk.

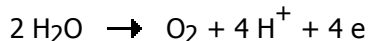
$$\left(\log K = \frac{n E^\circ}{0,059 \text{ V}} = \frac{2 \cdot (-0,83 \text{ V})}{0,059 \text{ V}} = -28 \Rightarrow K = 10^{-28} \right)$$

Gezien het feit dat in zuiver water de concentratie van OH^- gelijk is aan 10^{-7} mol/L en niet gelijk aan 1 mol/L, is die reductie in zuiver water iets minder moeilijk:

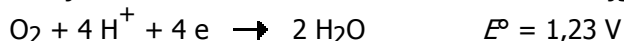
$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log Q \\ &= -0,83 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log P_{\text{H}_2} \cdot [\text{OH}^-]^2 \\ &= -0,83 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 1 \cdot (10^{-7})^2 \\ &= -0,42 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\left(\log K = \frac{n E}{0,059 \text{ V}} = \frac{2 \cdot (-0,42 \text{ V})}{0,059 \text{ V}} = -14 \Rightarrow K = 10^{-14} \right)$$

Aan de **anode** heeft de **oxidatie** van water plaats:



Schrijven we die reactie als een reductie dan verkrijgen we:



Deze reductie is, gezien de positieve E° , gemakkelijk.

$$\left(\log K = \frac{n E^\circ}{0,059 \text{ V}} = \frac{4 \cdot (1,23 \text{ V})}{0,059 \text{ V}} = 83 \Rightarrow K = 10^{83} \right)$$

De omgekeerde reactie, de oxidatie van water, is dus moeilijk.

$$(K = 10^{-83})$$

Gezien het feit dat in zuiver water de concentratie van H^+ gelijk is aan 10^{-7} mol/L en niet gelijk aan 1 mol/L, is die reductie in zuiver water iets minder gemakkelijk:

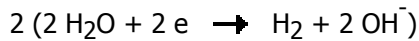
$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log Q \\ &= 1,23 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{4} \log \frac{1}{P_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4} \\ &= 1,23 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{4} \log \frac{1}{1 \cdot (10^{-7})^4} \\ &= 0,82 \text{ V} \end{aligned}$$

$$(\log K = \frac{n E}{0,059 V} = \frac{4 \cdot (0,82 V)}{0,059 V} = 56 \Rightarrow K = 10^{56})$$

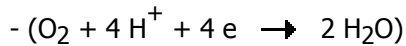
De omgekeerde reactie, de oxidatie van water, is dus iets minder moeilijk.

$$(K = 10^{-56})$$

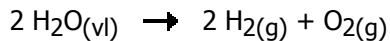
De globale reactie is de volgende



$$K_1 = 10^{-14}$$



$$K_2 = 10^{56}$$



$$K = \frac{K_1^2}{K_2} = \frac{(10^{-14})^2}{10^{56}} = 10^{-84}$$

Het evenwicht ligt links. Dit is geen spontane reactie ($\Delta G > 0$). De omgekeerde reactie wel (brandstofcel).

We moeten dus energie toevoeren om deze reactie uit te voeren: we leggen een spanning aan tussen beide elektroden en we sturen een stroom door het water.

Een stroom door zuiver water (zeer weinig geleidend) sturen is echter zeer moeilijk, quasi onmogelijk. Daarom voegen we een elektrolyt toe. Dat zorgt voor een betere geleiding. Maar dat zorgt ook voor mogelijk nevenreacties.

Elektrolyse van water

Meestal wordt aan het water een beetje zwavelzuur toegevoegd (10 mL zwavelzuur 1 mol/L toevoegen aan 300 mL water).

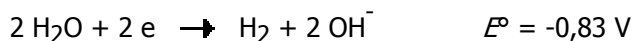
Dit zwavelzuur ioniseert (praktisch volledig gezien de kleine globale concentratie):



Dit heeft echter voor gevolg dat er, zowel aan de kathode als aan de anode, competitie ontstaat tussen de aanwezige ionen.

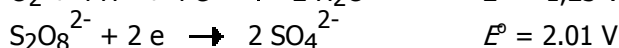
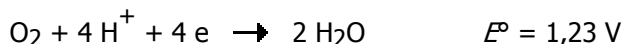
Kathodische reductie

Competitie tussen H_2O en H^+

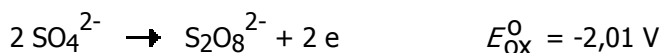
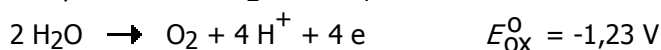


Er zijn nu twee kandidaten voor de reductie: H_2O en H^+ (afkomstig van zwavelzuur). De H^+ -ionen worden zelfs gemakkelijker gereduceerd dan de H_2O -moleculen. Wat betreft de productie van H_2 -gas geeft dit echter geen verschil, want in beide gevallen ontstaat er één H_2 -molecule bij doorgang van 2 elektronen.

Anodische oxidatie



Competitie tussen H_2O en SO_4^{2-}



Er zijn nu ook twee kandidaten voor de oxidatie: H_2O en SO_4^{2-} (afkomstig van zwavelzuur). Bij de tweede oxidatie (van SO_4^{2-}) ontstaat er echter geen zuurstofgas!

Op het eerste gezicht is dit geen probleem: de oxidatie van SO_4^{2-} is moeilijker (-2,01 V) dan de oxidatie van H_2O (-1,23 V). Er zal dus hoofdzakelijk H_2O geoxideerd worden en de hoeveelheid zuurstofgas die aan de anode ontstaat zal de helft zijn van de hoeveelheid waterstofgas die aan de kathode gevormd wordt.

Dan hebben we echter buiten de waard gerekend! En de naam van die waard is "overspanning" (overvoltage), een fenomeen dat, vooral bij gassen, zeer belangrijk kan zijn.

Overspanning is het verschijnsel dat bij een elektrolyse een bepaalde stof niet ontstaat bij de potentiaal waarbij dat theoretisch zou moeten gebeuren, maar pas bij een hogere potentiaal.

De grootte van die overspanning is afhankelijk van de aard van de stof (zuurstofgas heeft een zeer grote overspanning), de aard van de elektrode (platina, grafiet) en het elektrode-oppervlak (glad, geschuurd, ... - platina bedekt met roetzwart veroorzaakt veel minder overspanning bijv.). Daardoor is het best mogelijk dat, aan de anode, een gedeelte van de stroom gebruikt wordt voor de omzetting van sulfaationen en niet voor de productie van zuurstofgas. Daardoor zal de verhouding tussen de gasvolumes afwijken van 2:1. Er zal meestal méér waterstofgas ontstaan.

Hoe kunnen we het probleem oplossen?

Ik vrees dat het probleem niet helemaal op te lossen is. We kunnen enkel proberen om de afwijking zo klein mogelijk te houden.

Twee tips:

- Gebruik niet teveel zwavelzuur (10 mL zwavelzuur 1 mol/L toevoegen aan 300 mL water – Ik heb al gelezen dat elektrolyse van gewoon leidingwater weliswaar trager verloopt, maar betere resultaten geeft.)
- Leg geen te hoge spanning aan (6 à 14 V).