**Nikkel-metaalhydride batterijen**

Nikkel wordt tegenwoordig vaak toegepast in de zogenoemde nikkel-metaalhydride batterijen. De ene elektrode van zo’n batterij bestaat uit nikkel met daarop een laagje nikkeloxyhydroxide, NiO(OH). De andere elektrode is een legering van nikkel en een aantal andere metalen waarin waterstofatomen zijn gebonden. Deze elektrode wordt aangeduid met MH.

Tijdens stroomlevering treden de volgende reacties op:

NiO(OH) + H2O + e─ → Ni(OH)2 + OH─ (halfreactie 1)

 MH + OH─ → H2O + M + e─ (halfreactie 2)

Hiernaast staat een vereenvoudigde weergave vaneen nikkel-metaalhydride batterij. In deze weergave is niet vermeld welke stof wordt gebruikt als elektrolyt.

1 1pt Geef de naam van een stof die in de nikkel-metaalhydride batterij als elektrolyt kan worden gebruikt.

Nikkel-metaalhydride batterijen zijn oplaadbaar.

2 2pt Leg uit, aan de hand van de reacties die tijdens het opladen optreden, dat deze batterij oplaadbaar is.

# Haarverzorging

Wanneer mensen ouder worden, verandert de kleur van hun haar; meestal wordt het grijs. Er zijn vele haarkleurmiddelen om de grijze kleur te verbergen. Eén zo’n haarkleurmiddel, een lotion die vooral door mannen wordt gebruikt, bevat onder andere opgelost lood(II)acetaat. Deze lotion kleurt het haar donker.

Op het flesje lotion staat dat 0,6 massaprocent lood(II)acetaat in de lotion aanwezig is. Om dit te controleren hebben leerlingen de hierna beschreven bepaling uitgevoerd.

Ze bepaalden eerst de dichtheid van de lotion: 0,994 g mL−1.

Vervolgens pipetteerden ze 25,0 mL van de lotion in een erlenmeyer, voegden een indicator toe en titreerden met een 0,0500 M EDTA-oplossing. EDTA reageert met Pb2+ in de molverhouding 1 : 1. Het equivalentiepunt was bereikt nadat 7,85 mL EDTA-oplossing was toegevoegd.

Toen de leerlingen het massapercentage lood(II)acetaat in de lotion uitrekenden, kregen zij een andere uitkomst dan 0,6 massaprocent. Toch hebben ze de bepaling goed uitgevoerd. Onderzoek op internet leverde een belangrijk extra gegeven op. In een patent dat voor de lotion is aangevraagd, staat dat het massapercentage van 0,6 betrekking heeft op een hydraat van lood(II)acetaat. De leerlingen waren er in hun berekening van uitgegaan dat de lotion watervrij lood(II)acetaat, Pb(CH3COO)2, bevat.

Het hydraat van lood(II)acetaat kan worden weergegeven met de formule

Pb(CH3COO)2**.** *x*H2O**.**

3 3p Bereken het massapercentage Pb(CH3COO)2 dat de leerlingen hebben berekend.

4 3p Bereken de waarde van *x* in de formule Pb(CH3COO)2**.** *x*H2O. Gebruik bij de berekening de uitkomst van de berekening zoals door de leerlingen uitgevoerd en het massapercentage van 0,6 dat op het etiket vermeld staat. Geef het antwoord als een geheel getal.

De leerlingen vroegen zich af hoe de lotion het haar donkerder kleurt.

Een mogelijke verklaring is dat de – S – S – bruggen in de keratinemoleculen worden verbroken en dat met Pb2+ ionen nieuwe bruggen worden gevormd. Die nieuwe bruggen, die worden weergegeven met – S− • • Pb2+ • • S− –, veroorzaken de donkere kleur.

De vorming van de – S− • • Pb2+ • • S−– bruggen uit de – S – S – bruggen is een redoxreactie.

5 2p Leg uit of voor de vorming van – S− • • Pb2+ • • S−– bruggen uit de – S – S – bruggen een reductor dan wel een oxidator nodig is.

Om wat meer inzicht te krijgen in de vorming van – S− • • Pb2+ • • S−– bruggen, hebben de leerlingen een e-mail aan de fabrikant van de lotion gestuurd.

Hieronder staat een fragment van het antwoord van de fabrikant.

**antwoord fabrikant**

|  |  |
| --- | --- |
|  | Het mechanisme voor de vorming van de bruggen is niet precies bekend. We  denken dat door de hoofdhuid een stof wordt afgescheiden die vervolgens  aanwezig is in de oliën en vetten op de hoofdhuid en op de haren. Deze stof reageert waarschijnlijk met de – S – S – bruggen in aanwezigheid van Pb2+ionen. |

6 2p Beschrijf een experiment dat kan worden uitgevoerd om de juistheid van het antwoord van de fabrikant na te gaan

**Sulfaat in afvalwater**

In rioolwater en industrieel afvalwater komt sulfaat (SO42−) voor. Onder anaërobe(zuurstofloze) omstandigheden kunnen bacteriën sulfaat omzetten tot het waterstofsulfide-ion (HS−). HS− is een zogenoemd amfolyt.  
Kz = 1,1 . 10­­−12 , Kb = 1,1 . 10−7

7 2p Leg uit of een oplossing van natriumwaterstofsulfide (NaHS) in water zuur of basisch is.

Bij lage pH-waarden zal in een oplossing waarin HS− voorkomt H2S ontstaan. Dit is een gas dat onaangenaam ruikt (rotte eieren) en bovendien giftig is. Het ontstaan van H2S kan worden tegengegaan door de pH te verhogen van een oplossing waarin HS− voorkomt. In de industrie wordt dit gedaan door kalkmelk aan afvalwater toe te voegen.

Kalkmelk kan men bereiden door een overmaat calciumoxide in water te brengen. Per liter water wordt dan 50 gram calciumoxide toegevoegd. Er zal dan een suspensie van calciumhydroxide ontstaan met een pH van 12,32 (298 K).

8 5p Bereken hoeveel gram calciumhydroxide per liter in een dergelijke suspensie in vaste vorm aanwezig is. Je mag aannemen dat al het calciumoxide met water heeft gereageerd.

De door bacteriën uitgevoerde omzetting van SO42− tot HS− is een redoxreactie.

Sulfaat reageert hierbij als oxidator. De reductor is in veel gevallen acetaat (ethanoaat). De vergelijking van de halfreactie van acetaat kan als volgt worden weergegeven:

CH­3COO− + 4 H2O → 2 HCO3−  + 9 H+ + 8 e−

9 3p Geef de vergelijking van de halfreactie van sulfaat. In deze vergelijking komen behalve SO42− en HS− onder andere ook H+ en H2O voor.

10 2p Leid met behulp van de vergelijkingen van beide halfreacties de totale reactievergelijking af voor deze bacteriële omzetting van SO42− tot HS−.

**Waterstof uit afvalwater**

Er wordt al enige tijd onderzoek gedaan naar de duurzame productie van waterstofgas uit afvalwater. Zo zijn er experimenten uitgevoerd met de zogenoemde ‘donkere fermentatie’ van afvalwater. Bij deze experimenten zijn bacteriën gebruikt die in het donker koolhydraten kunnen omzetten.  
Donkere fermentatie van een glucose-oplossing kan in twee stappen verlopen.

Stap 1 wordt hieronder in een onvolledige reactievergelijking weergegeven. De correcte formules van alle bij de reactie betrokken deeltjes staan in de vergelijking vermeld. Alleen de coëfficiënten in de reactievergelijking ontbreken.

stap 1: C6H12O6 + H2O → H2 + CH3COO− + HCO3− + H+

11 4p Stel de volledige reactievergelijking voor stap 1 op. Gebruik hierbij het gegeven

dat CH3COO− en HCO3−  in de molverhouding 1 : 1 ontstaan.

Als de juiste mix van bacteriën aanwezig is, wordt het ethanoaat (CH3COO−) als volgt omgezet:

stap 2: CH3COO− + 4 H2O → 4 H2 + 2 HCO3− + H+

Theoretisch kan in deze twee-staps donkere fermentatie uit 1 mol glucose 12 mol waterstof ontstaan. In de praktijk is het rendement van deze omzetting laag.

In een experiment is de donkere fermentatie uitgevoerd met speciaal geselecteerde bacteriën. Daarbij werd 5,0 L glucose-oplossing met een concentratie van 250 g per L gebruikt. Het rendement van de waterstofproductie bleek daarbij 15 procent te zijn.

12 4p Bereken hoeveel dm3 waterstofgas in dit experiment is geproduceerd. Ga ervan uit dat glucose de enige stof is die door de bacteriën wordt omgezet tot H2 en dat het experiment is uitgevoerd bij een temperatuur van 298 K en *p* = *p0*.

Aan de Universiteit van Wageningen wordt onderzoek gedaan naar een andere methode waarmee met een hoger rendement waterstofgas uit afvalwater wordt verkregen. De gebruikte methode wordt biogekatalyseerde elektrolyse genoemd.

Daarbij maakt men gebruik van een speciale soort bacteriën, *Geobacter sulfurreducens* genaamd.

Drie eigenschappen van deze bacteriën zijn essentieel in dit experiment:

* ze hechten goed aan elektrodemateriaal in een elektrolysecel;
* ze leven in waterig milieu onder anaërobe (zuurstofloze) omstandigheden;
* ze zijn in staat elektronen door te geven aan een elektrode.

Met behulp van *Geobacter sulfurreducens* is een elektrolysecel geconstrueerd, die schematisch is getekend in figuur 1.



De elektrolysecel bestaat uit twee compartimenten, gescheiden door een membraan. Door het linkercompartiment stroomt afvalwater met daarin organisch materiaal. In het rechtercompartiment bevindt zich een andere geleidende oplossing. De elektroden zijn van koolstof. De elektrode in het linkercompartiment is bedekt met de bacteriën (de grijze ovalen in de detailtekening).

Tijdens de experimenteerfase is gebruik gemaakt van een oplossing van natriumethanoaat (natriumacetaat) als organisch materiaal.

In het linkercompartiment met daarin de elektrode waaraan de bacteriën zijn gehecht, wordt ethanoaat omgezet tot onder andere CO2.

In het rechtercompartiment wordt waterstofgas gevormd uit H+ ionen.

13 4p Geef de vergelijking van de halfreactie die optreedt aan de elektrode waaraan de bacteriën zijn gehecht. In deze vergelijking komen onder andere ook H2O en H+ voor.

In de elektrolysecel zijn beide oplossingen gebufferd op een pH van 7,00. In een oplossing van koolstofdioxide komen ook HCO3− ionen voor.

14 3p Bereken de verhouding [HCO3−] : [CO­2] in een oplossing met een pH van 7,00.

Energetisch is deze methode om waterstof te produceren veel gunstiger dan de elektrolyse van water. Om 1,0 m3 waterstof te bereiden door elektrolyse van water is minimaal 4,4 kWh nodig bij *p* = *p0* en *T* = 298 K. Dit is 17 keer zoveel als nodig is voor het bereiden van 1,0 m3 waterstof met behulp van biogekatalyseerde elektrolyse.

15 3p Bereken hoeveel joule minimaal nodig is voor de bereiding van 1,0 mol H2 met behulp van biogekatalyseerde elektrolyse. Gebruik onder andere een gegeven uit Binas-tabel 5.

16 1p Noem nog een voordeel van waterstofproductie met behulp van biogekatalyseerde elektrolyse.

# Biogas reiniging

Biologische afvalmateriaal bestaat hoofdzakelijk uit eiwitten, koolhydraten en vetten. Door vergisting van biologische afvalmateriaal ontstaat zogenoemd biogas. Biogas wordt gezien als een duurzame energiebron. Bij vergisting van biologisch afvalmateriaal ontstaat echter ook waterstofsulfide.

Waterstofsulfide is een giftig, stinkend gas. Dat zijn redenen waarom men zoveel mogelijk waterstofsulfide uit het biogas verwijder.

17 Leg uit om welke andere reden met het waterstofsulfide uit het biogas verwijdert.

Men heeft een nieuwe methode ontwikkeld om biogas te reinigen. Daarbij wordt het waterstofsulfide omgezet tot zwavel. In dit proces wordt het biogas in een zogenoemde scrubber door een licht basische vloeistof geleid. Hier wordt het waterstofsulfide als volgt omgezet:

H2S + OH− → HS− + H2O (reactie 1)

De pH van de oplossing waarin met het biogas leidt, is 8,0. Bij deze pH wordt het H2S omgezet tot vrijwel uitsluitend HS−. De hoeveelheid S2− die gevormd wordt is te verwaarlozen. Dit volgt uit de verhouding  bij deze pH.

18 Bereken de verhouding  in een oplossing met pH = 8,0 (T = 298 K )

De HS− bevattende vloeistof die de scrubber verlaat, wordt vervolgens in een ruimte geleid waar het HS− door bacteriën, met zuurstof uit de lucht, wordt omgezet tot zwavel.

In de bioreactor treedt de volgende reactie op:

2 HS− + O2 → 2S + 2 OH− (reactie 2)

De suspensie met daarin de gevormde zwavel wordt uit de bioreactor naar een filter gevoerd, terwijl de bacteriën in de bioreactor achterblijven. Het filter scheidt de zwavel van de vloeistofstroom. Omdat bij het totale proces geen OH− verbruikt wordt, en ook niet gevormd, kan de basische vloeistof die na filtratie overblijft, opnieuw worden gebruikt.

19 Leg uit dat bij het hierboven beschreven proces uiteindelijk geen OH− wordt verbruikt en ook niet gevormd.

Men controleert regelmatig of de waterstofsulfideconcentratie voldoende omlaag is gebracht. Dit kan onder andere gebeuren door middel van een titratie:

\* een bekende hoeveelheid gereinigd biogas wordt geleid in een oplossing, die een bekende hoeveelheid jood bevat; de volgende reactie treedt dan op:

H2S + I2 → S + 2H+ + 2I–

\* vervolgens wordt door middel van een titratie met een oplossing van natriumthiosulfaat (Na2S2O­3) van bekende molariteit bepaald hoeveel jood na de reactie met H2S is overgebleven; daarbij treedt de volgende reactie op:

2S2O32− + I2 → S­4O62− + 2 I−

Als bij zo'n bepaling 10,0 dm3 (p = po; T = 298 K) gereinigd biogas wordt geleid door een oplossing die 0,250 mmol jood bevat, blijkt voor de titratie 7,72 mL 0,0500 M natriumthiosulfaatoplossing nodig te zijn.

20 Bereken het volumepercentage H2S in het gereinigde biogas.

**Nikkel-metaalhydride batterijen**

1 oplossing van natriumhydroxide (of kaliumhydroxide , bariumhydroxide of calciumhydroxide)

2 Wanneer de batterij wordt opgeladen, treden de omgekeerde reacties op aan de elektroden. Voor (de omgekeerde) halfreactie 1 is de benodigde beginstof Ni(OH)2 op de juiste plaats aanwezig en ontstaat het reactieproduct NiO(OH) op zijn oorspronkelijke plaats. De waterstof die ontstaat bij (de omgekeerde) halfreactie 2 wordt weer in de metaallegering M gebonden.

**Haarverzorging**

3 7,85 · 10−3 · 0,0500 = 3,925 · 10−4 mol EDTA

EDTA : Pb2+ : Pb(CH3COO)2 = 1 : 1 : 1

Dus ook 3,925 · 10−4 mol Pb(CH3COO)2

M(Pb(CH3COO)2) = 207,2 + 4 · 12,01 + 4 · 16,00 + 6 · 1,008 = 325,3

3,925 · 10−4 mol ≙ 3,925 · 10−4 · 325,3 = 0,128 g in 25 ml lotion

25 ml ≙ 25 · 0,994 = 24,85 g

Massapercentage = · 100 = 0,514 %

4 percentage 0,6 dus · 24,85 = 0,149 g Pb(CH3COO)2**.** *x*H2O

gewicht water = massa Pb(CH3COO)2**.** *x*H2O − massa Pb(CH3COO)2

= 0.149 − 0,128 = 0,0211 g water

aantal mol water = = 1,17 · 10−3

Dus water : Pb(CH3COO)2 = 1,17 · 10−3 : 3,925 · 10−4 = 3 : 1

5 – S – S – + Pb2+ + 2 e− → – S− • • Pb2+ • • S−– dus electronen staan voor de pijl de in – S – S – is oxidator dus je hebt een reductor nodig.

6 Je moet de haren vrij maken van olie en vet en daarna behandelen met de lotion. Als ze nu niet donker worden dan klopt de verklaring van de fabrikant

7 Kz = 1,1 . 10­­−12 , Kb = 1,1 . 10−7

Kb > Kz dus oplossing basisch

(het evenwicht van de HS− als base met water zal in verhouding meer aan de kant van OH− liggen dan het evenwicht van HS− als zuur met water aan de kant van H3O+ dus zal de oplossing basisch zijn.)

8 50 g CaO ≙ = 0,89 mol  
dus ook 0,89 mol Ca(OH)2  
pH = 12,32 🡺 pOH = 14 − 12,32 = 1,68  
[OH-] = 10−pOH = 10−1,68 = 0,0209 mol/L  
Ca(OH)2 : OH− = 1 : 2  
Dus er is 0.5 . 0,0209 =0,010 mol opgelost per liter  
Dus nog in de vorm van Ca(OH)2 = 0,89 − 0,010 = 0.88 mol Ca(OH)2 aanwezig  
0,88 mol ≙ 0,88 . 74,09 = 65 g

9 Eerst basis SO42− → HS−

dan hulpdeeltjes SO42− + H+ → HS− + H2O

massabalans SO42− + 9H+ → HS− + 4H2O

ladingbalans SO42− + 9H+ + 8e− → HS− + 4H2O

10 CH­3COO− + 4 H2O → 2 HCO3−  + 9 H+ + 8 e−

SO42− + 9H+ + 8e− → HS− + 4H2O +

CH­3COO− + 4 H2O + SO42− + 9H+ → 2 HCO3−  + 9 H+ + HS− + 4H2O

Corrigeren voor gelijke deeltjes voor en na de pijl geeft

CH­3COO− + SO42− → 2 HCO3−  + HS−

11 C6H12O6 + 4H2O → 4H2 + 2CH3COO− + 2HCO3− + 4H+

12 250 g / L en 5,0 L glucose oplossing dus 250 · 5 = 1250 g glucose

M(glucose) = 180,2

Dus 1250 g ≙ = 6,937 mol glucose

Glucose : waterstof = 1 : 12 dus 12 · 6,937 = 83,24 mol H2

Rendement is 15 % dus · 83,24 = 12,49 mol H2 ontstaat

Vm = 24,5 dm3 / mol dus 24,5 · 12,49 = 306 dm3

Dus 3,1 · 102 dm3

13 eerst basis CH3COO− → CO2

dan hulpdeeltjes CH3COO− + H2O → CO2 + H+

dan massabalans CH3COO− + 2H2O → 2CO2 + 7H+

dan ladingbalans CH3COO− + 2H2O → 2CO2 + 7H+ + 8e−

14 pH = 7 dus mag met Kz of Kb

berekening met Kz

zuur CO2 + H2O ⇆ HCO3− + H+

Kz = −= 4,5 · 10−7

[H+] = 10−7,0 invullen geeft

−−= 4,5 · 10−7

− = −−= 4,5 =

dus [HCO3−] : [CO­2] = 4,5 : 1

berekening met Kb

base HCO3− ⇆ CO2 + OH− (H2O laat je weg want staat aan beide kanten)

Kb = −− = 2,2 · 10−8

[OH−] = 10−pOH = 10-(14,0 − 7,0) = 10−7,0

invullen geeft

−− = 2,2 · 10−8

− = −− = 0,22 =

[HCO3−] : [CO­2] = 1 : 0,22

15 1kWh = 3,6 · 106 J

gebiokatalyseerde electrolyse kost = 0,259 kWh

dus 0,259 · 3,6 · 106 = 9,32 · 105 J per 1,0 m3

1 mol ≙ 24,5 dm3 dus 1,0 m3 ≙ 1,0 · 103 dm3 ≙ = 40,8 mol

dus = 2,3 · 104 J

16 Voorbeelden van een juist antwoord zijn:

* Met biogekatalyseerde elektrolyse wordt tegelijkertijd afvalwater gezuiverd van organische vervuiling.
* Bij biogekatalyseerde elektrolyse kan afvalwater gebruikt worden. Dat is goedkoper dan (ge)zuiver(d) water.

##### **Biogas reiniging**

17 Bij de verbranding van waterstofsulfide ontstaat SO2 wat zure regen veroorzaakt.

18 S2− + H2O ⇆ HS− + OH− Kb = 9,1 · 10−3

Kb = −−= [OH−] ·−−

pH = 8 🡺 pOH = 6 🡺 [OH−] =1 · 10−6

dus −− = −= −−= 9· 103

19 in reactie 1 reageert 1 mol OH− weg bij de vorming van 1 mol HS−

per HS− ontstaat een mol OH− (reactie 2) dus netto wordt er geen OH− verbruikt en ook niet gevormd.

20 aantal mmol thiosulfaat = 0,05 · 7,72 = 0,386 mmol

S2O32− : I2 = 2 : 1   
 0,386 mmol S2O32− ≙ mmol I2 = 0,193 mmol I2  
 gereageerd I2 = 0,250 − 0,193 = 0,057 mmol  
 I2 : H2S = 1 : 1   
 Dus ook 0,057 mmol H2S aanwezig.  
 Mv = 24,5 dm3   
 0,057 mmol ≙ 0,057 · 10−3 ·24,5 = 0,00140 dm3

volumepercentage = · 100 = 0,0140 %