

Tema 7	Reaccions de transferència d'electrons. Redox	Institut Castellbisbal
---------------	--	-------------------------------

- 1- CONCEPTE D'OXIDACIÓ I REDUCCIÓ
 - 1.1- EL NOMBRE D'OXIDACIÓ
 - 1.2- PROCESSOS SENSE INTERVENCIÓ D'OXIGEN
 - 1.3- OXIDANTS I REDUCTORS
 - 1.4- PARELLS REDOX CONJUGATS
- 2- AJUST DE REACCIONS REDOX
 - 2.1- DETERMINACIÓ DEL NOMBRE D'OXIDACIÓ
 - 2.2- AJUST AL MEDI ÀCID
- 3- VALORACIONS REDOX
- 4- L'ENERGIA ELÈCTRICA I ELS PROCESSOS REDOX
- 5- CEL·LES ELECTROQUÍMIQUES
 - 5.1- NOTACIÓ ESTÀNDARD DE LES PILES
 - 5.2- TIPUS D'ELÈCTRODES
 - 5.3- POTENCIALS ESTÀNDARD D'ELÈCTRODE
- 6- PREDICCIÓ DE REACCIONS REDOX ESPONTÀNIES
- 7- CORROSIÓ
- 8- PILES I BATERIES
- 9- CUBES ELECTROLÍTIQUES
 - 9.1- L'ELECTRÒLISI
 - 9.2- ELECTRÒLISI DE L'AIGUA
 - 9.3- ELECTRÒLISI D'UNA SAL
 - 9.4- LLEIS DE FARADAY DE L'ELECTRÒLISI
- 10- PROCESSOS REDOX D'IMPORTÀNCIA INDUSTRIAL

1- CONCEPTE D'OXIDACIÓ I REDUCCIÓ

Tradicionalment es diu que un element s'oxida quan es combina amb oxigen, el resultat és la formació d'un òxid.

Així doncs, es considera que:

- una substància **s'oxida** quan **augmenta** la seua proporció d'oxigen
- una substància **es reduïx** quan **disminuïx** la seua proporció d'oxigen.

1.1- EL NOMBRE D'OXIDACIÓ

El nombre d'oxidació representa el nombre de càrregues que tindria un àtom en una substància (element o compost) si els electrons d'enllaç foren transferits per complet en el sentit en què determina la diferència d'electronegativitats entre els àtoms que s'enllacen.

En els compostos iònics, el nombre d'oxidació coincideix amb la càrrega de l'ió, també denominada valència iònica.

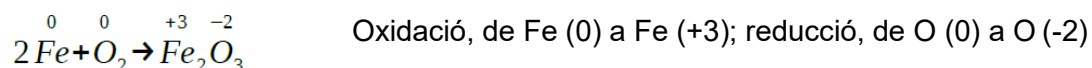
El nombre d'oxidació es col·loca com a superíndex en el costat dret de l'element.

En termes del número d'oxidació es pot considerar que:

- en l'**oxidació** augmenta el nombre d'oxidació de l'element, el seu estat d'oxidació
- en la **reducció** disminueix el nombre d'oxidació de l'element, el seu estat d'oxidació

Un procés d'oxidació implica un altre de reducció i, viceversa, per això es parla de processos d'oxidació-reducció o també anomenats **processos redox**.

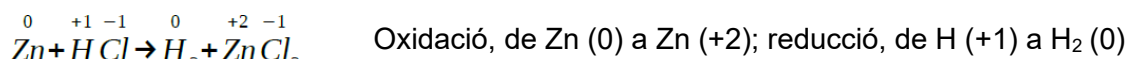
EXEMPLE DE PROCÉS REDOX:



1.2- PROCESSOS EN QUÈ NO INTERVÉ L'OXIGEN

El concepte es pot generalitzar, ja que hi ha processos redox on no intervé l'oxigen.

Podem dir que els processos redox són reaccions de transferència d'electrons, en què la substància que s'oxida cedix electrons i la que es reduïx els accepta.

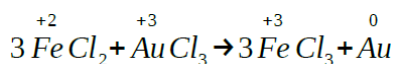


1.3- OXIDANTS I REDUCTORS

Una substància s'oxida quan augmenta el seu nombre d'oxidació, perd electrons. La substància que s'oxida és un reductor perquè fa que una altra substància es reduïska, la que capta els electrons que ella ha perdut.

De la mateixa manera, la substància que es reduïx és un oxidant.

EXEMPLE:



oxidació, de Fe (+2) a Fe (+3) ; reducció, d'Au (+3) a Au (0)

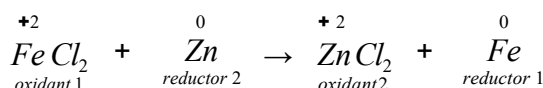
el ferro és el reductor, s'oxida, i l'or és l'oxidant, es reduïx.

Estos conceptes **oxidant/reductor** són relatius. Una substància que actua com a oxidant en una reacció pot fer-ho com a reductora en una altra reacció.

1.4- PARELLS REDOX CONJUGATS

Els processos oxidació-reducció són reversibles. Una espècie que és oxidant en una reacció és reductora en la reacció inversa.

Un parell redox conjugat està format per un oxidant i el reductor en què es converteix, i al contrari.



2- AJUST DE LES REACCIONS REDOX

2.1- DETERMINACIÓ DEL NOMBRE D'OXIDACIÓ

No cal confondre els nombres d'oxidació amb les valències, encara que en molts casos coincidixen. Per a establir els nombres d'oxidació se segueixen estes regles:

- 1- els elements **lliures o en estat natural** tenen nombre d'oxidació 0 (Fe, O₂, Ar, K, N₂ ...)
- 2- els **alcalins** tenen nombre d'oxidació +1
- 3- els **alcalinoteris** tenen nombre d'oxidació +2
- 4- en els ions **monoatòmics**, el nombre d'oxidació coincidix amb la càrrega
- 5- l'**hidrogen** té nombre d'oxidació +1, excepte en els hidrurs metàl·lics, on és -1
- 6- el fluor **sempre** té estat d'oxidació -1
- 7- en els compostos **covalents sense oxigen ni hidrogen**, el nombre d'oxidació més negatiu serà el de l'element més electronegatiu, exemple: CCl₄ = Cl (-1), C (+4)
- 8- en els compostos **neutres i ions poliatòmics** la suma dels nombres d'oxidació és igual a la càrrega neta.

ACTIVITAT A Determina el nombre d'oxidació de tots els elements en cada una de les espècies següents: CO, CO₃⁻², AgCrO₄, Si, Cr₂O₇⁻², KOH, AlH₃, MnO₂, I₂, Na₂O₂.

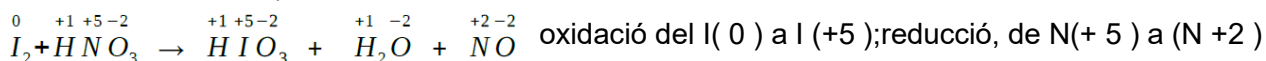
ACTIVITAT B Determina quines de les següents equacions representen processos redox i indica els nombres d'oxidació dels elements:

- a) $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$
 b) $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{CaCO}_3$
 c) $\text{MgO} + 2 \text{HBr} \rightarrow \text{MgBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^-$
 e) $2 \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow 3 \text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$
 f) $2 \text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

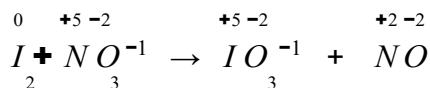
2.2- AJUST EN MEDI ÀCID

Per a ajustar un procés redox al medi àcid, s'han de seguir els passos següents:

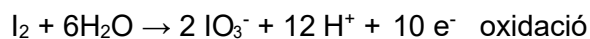
1- Identificar quin element o elements s'oxiden i es reduïxen (per mitjà de l'establiment dels nombres d'oxidació)



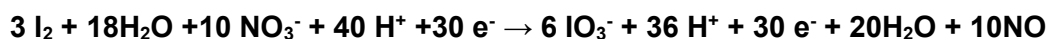
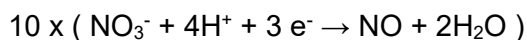
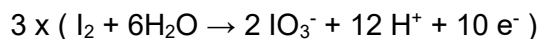
2- S'escriu l'equació iònica, només amb els ions o espècies que s'oxiden/reduïxen (els òxids no se separen)



3- S'escriuen les semireaccions d'oxidació i reducció, ajustant els àtoms i les càrregues (els O s'ajusten amb H^+ i aigua)



4- S'escriu l'equació iònica global (abans de sumar les dos semireaccions cal assegurar-se que el nombre d'electrons intercanviats és el mateix, si és possible se simplifica)



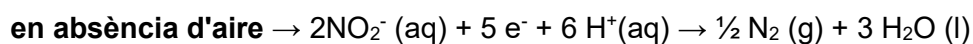
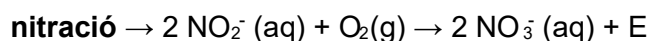
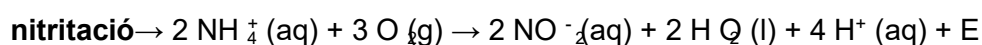
5- Finalment s'escriu l'equació del procés en forma molecular, comprovant que està ajustada:



ACTIVITAT C Ajusta els següents processos redox indicant l'espècie oxidant i la reductora:

- a) $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$
- b) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{MnO}_4^- + \text{NQ} \rightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{NQ}^-$
- d) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$

ACTIVITAT D Quan la quantitat de nitrogen és molt alta, els microorganismes, en descompondre la matèria orgànica, provoquen alguna d'estes reaccions:



indica en cada cas els nombres d'oxidació dels àtoms i proposa els parells de semireaccions redox.

3- VALORACIONS REDOX

Es pot conèixer la concentració d'una dissolució en fer-la reaccionar en un procés redox amb una altra la concentració de la qual es coneix amb exactitud. Este mètode es coneix com a valoració redox.

PASSOS PER A REALITZAR UNA VALORACIÓ REDOX

- 1- S'escriu el procés redox i s'ajusta
- 2- S'establix la proporció estequiomètrica entre l'espècie que s'oxida i la que es reduïx.
- 3- Es relacionen els mols de cada substància amb la seua molaritat i el volum utilitzat.

ACTIVITAT RESOLTA Es vol determinar la concentració d'una dissolució de sulfat de ferro (II) valorant-la amb permanganat de potassi 1 M. Com el procés té lloc al medi àcid, afegim àcid sulfúric. El resultat del procés redox entre estes substàncies és que el manganés es reduïx a Mn^{+2} i el ferro s'oxida a Fe^{+3} . Vegem com es realitza l'experiment.

- 1- Posa 50 mL de FeSO_4 en un erlenmeyer i afig 10 mL de H_2SO_4 10 M.
- 2- Col·loca en la bureta la dissolució de KMnO_4 1 M i enrasa-la.

3- Deixa caure KMnO_4 sobre la dissolució de FeSO_4 i comprova que es produïx el canvi de color que indica el final de la valoració quan s'han abocat 22 mL de KMnO_4

Quina és la concentració de la dissolució de FeSO_4 ?

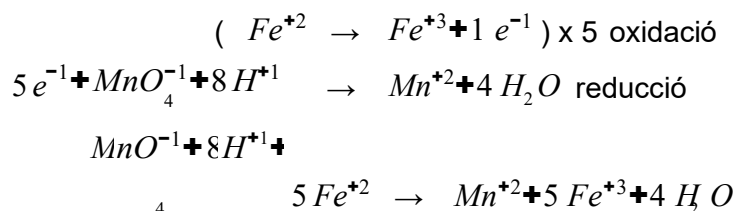
SOLUCIÓ:

La reacció que es produïx és: $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 5 \text{Fe}^{+3} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Escrivim l'equació de manera iònica i procedim a ajustar-la pel mètode de l'ió-electró al medi àcid:



Escrivim l'equació de manera iònica i procedim a ajustar-la pel mètode de l'ió-electró al medi àcid:



D'acord amb l'estequiometria: mols de $\text{Fe}^{+2} = 5$ mols de MnO_4^{-}

Així doncs: $V_{\text{FeSO}_4} \cdot M_{\text{FeSO}_4} = 5 V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{KMnO}_4}$ substituint les dades: $50 \cdot 10^{-3}$

$\cdot M = 5 \cdot 22 \cdot 10^{-3} \cdot 1$ D'on s'obté: $M_{\text{FeSO}_4} = 2,2 \text{ M}$

ACTIVITAT E Una mostra d'un mineral de ferro que pesa 1,2 grams es dissol en HCl (aq) i tot el ferro es transforma en Fe^{+2} . A continuació, esta dissolució es valora amb 28,7 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (aq) de concentració 0,05M, procés en què el crom es convertix en Cr^{+3} (aq).

Quin és el percentatge de ferro en la mostra mineral?

4. L'ENERGIA ELÈCTRICA I ELS PROCESSOS QUÍMICS

Una reacció redox espontània permet obtenir un corrent elèctric. Este és el fonament de les piles, també denominades cel·les galvàniques o cel·les electroquímiques.

Els seus components característics són:

Ànode: És l'elèctrode sobre el qual es produïx l'oxidació.

L'agent reductor perd electrons i per tant s'oxida.

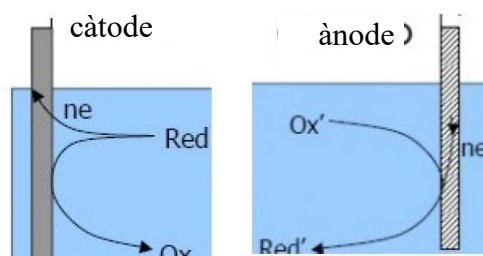
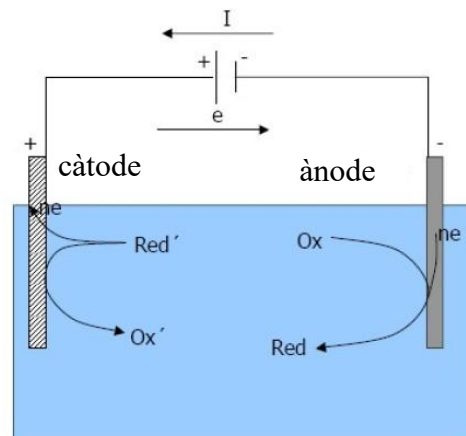
$M \longrightarrow M^+ + 1e^-$ Per conveni es definix com el pol negatiu.

Càtode: És l'elèctrode sobre el qual es produïx la reducció. L'agent oxidant guanya electrons i per tant es reduïx.

$M^+ + 1e^- \longrightarrow M$ Per conveni es definix com el pol positiu.

Un corrent elèctric fa que es produïska un procés redox no espontani, ja que aporta els electrons necessaris perquè l'espècie es reduïska, la que s'oxida cedix els seus electrons al fluid elèctric.

Este és el fonament de les cubes electrolítiques o cel·les electrolítiques:



* procés espontani (cel·la electroquímica o pila)

Energia química ↔ Energia elèctrica

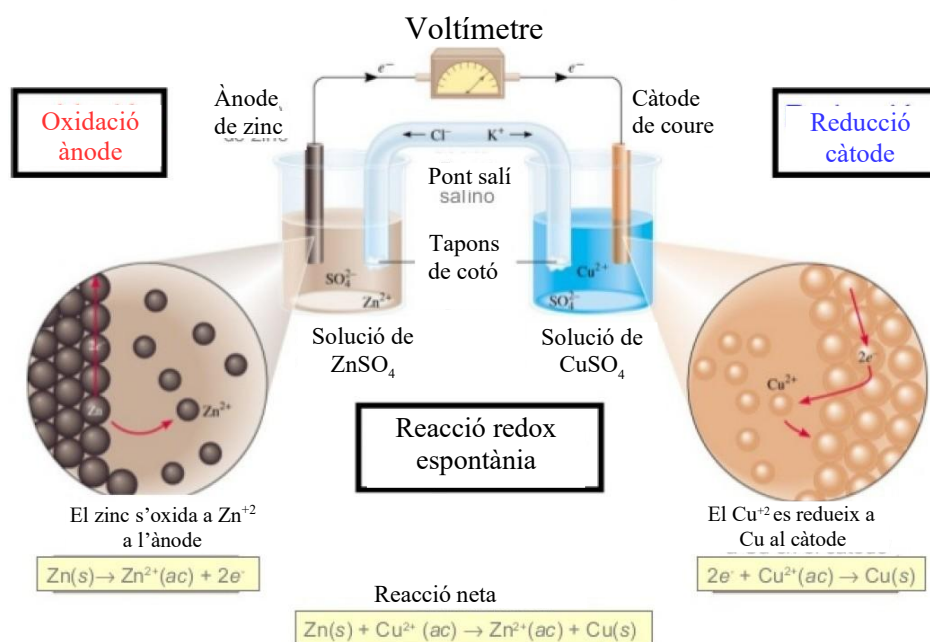
*procés no espontani (cel·la electrolítica)

5 -CEL·LES ELECTROQUÍMIQUES

Les cel·les electroquímiques permeten obtenir energia elèctrica a partir d'un procés espontani. Els processos d'oxidació i reducció han d'estar separats i connectats per un fil conductor.

El dispositiu consta de dos recipients amb dissolucions salines (electròlit) que aporten la forma oxidada i una barra metàl·lica (elèctrode) que aporta la forma reduïda de la substància. Cada un dels conjunts és una semicel·la, elèctrode, semipar o semipila.

Cel·les electroquímiques



Ambdues barres metàl·liques estan unides per un fil conductor, perquè els electrons passen d'una semicel·la a l'altra. Per a evitar que es freni el progrés de la reacció per acumulació de càrrega s'utilitza un **pont salí**, un tub en l'interior del qual hi ha una dissolució aquosa de sal d'ions inerts per al procés. La seva missió és mantenir la neutralitat elèctrica.

Aquesta cel·la es coneix com a pila Daniell. L'electrode en què es produeix l'oxidació és l'ànode i en el que es produeix la reducció és el càtode.

5.1- NOTACIÓ ESTÀNDARD DE LES PILES

Els elements d'una pila són:

-ÀNODE: és l'elèctrode negatiu. En ell es produeix l'oxidació.

-CÀTODE: és l'elèctrode positiu. En ell es produeix la reducció.

Els electrons circulen de l'ànode al càtode. Els ions negatius del pont salí es dirigeixen a l'ànode i els positius al càtode, per a neutralitzar les càrregues que es produeixen.

Hi ha una notació simplificada per a les piles. A l'esquerra s'escriu l'ànode i a la dreta el càtode, entre ambdós, separat per una doble barra, s'escriu el pont salí.

ÀNODE	PONT SALÍ	CÀTODE	F.E.M
Zn (s) ZnSO ₄ (aq, 1M)	CuSO ₄ (aq, 1M)	Cu(s)	$\varepsilon^{\circ} = 1,1 \text{ V}$
Zn (s) Zn ⁺² (aq, 1M)	Cu ⁺² (aq, 1M)	Cu(s)	$\varepsilon^{\circ} = 1,1 \text{ V}$

5.2- TIPUS D'ELÈCTRODES

- a) METÀL·LIC DE METALL ACTIU: Una barra de metall en una dissolució dels seus propis ions. El metall de la barra intervé en el propi procés d'oxidació o reducció.
- b) METÀL·LIC DE METALL INERT: l'oxidació o reducció que es produeix en la semicel·la tenen lloc entre ions en dissolució.
- c) ELÈCTRODE DE GASOS: es necessita un dispositiu que permeti mantenir gas en el seu interior (una campana o un tub invertit).

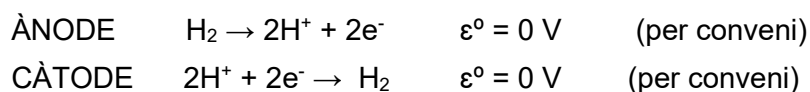
5.3- POTENCIALS ESTÀNDARD D'ELÈCTRODE

El potencial o f.e.m (força electromotriu) que s'obté en cada pila depèn de les espècies que s'oxiden i redueixen i les condicions en què es troben.

Per a evitar l'efecte de les condicions treballarem en condicions estàndard (concentració 1M, pressió 1 atm). La f.e.m en condicions estàndard es representa per mitjà de ε° i s'anomena potencial estàndard. (T = 25°C = 298 K; P = 1 atm)

El potencial d'una pila mesura la tendència a oxidar-se de les substàncies que formen l'ànode enfront de la tendència a oxidar-se de les substàncies que formen el càtode.

Com a elèctrode de potencial zero s'ha triat l'elèctrode estàndard d'hidrogen, és a dir, un elèctrode en què el gas H₂ a 1 atm està en contacte amb ions H⁺ 1M. Les seues reaccions són:



Treballant amb un elèctrode d'hidrogen és possible obtenir el potencial de múltiples semipiles. Si l'elèctrode que es combina amb l'hidrogen té més tendència a oxidar-se que l'hidrogen, es tractarà d'un potencial d'oxidació, en cas contrari, serà de reducció.

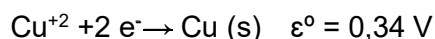
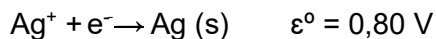
- la reacció de reducció es produirà en la semipila de major potencial de reducció.
- la reacció d'oxidació es produirà en la semipila de menor potencial de reducció.

Poder oxidant	Reacció de electrodo	E^0 (V)	Poder reductor
	$F_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-$	2,87	
	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1,77	
	$MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow MnO_2 + 2 H_2O$	1,69	
	$2 BrO_3^- + 12 H^+ + 10 e^- \longrightarrow Br_2 + 6 H_2O$	1,52	
	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1,51	
	$Au^{3+} + 3 e^- \longrightarrow Au$	1,50	
	$Cl_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-$	1,359	
	$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	1,33	
	$Tl^{3+} + 2 e^- \longrightarrow Tl^+$	1,28	
	$MnO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2 H_2O$	1,23	
	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1,229	
	$2 IO_3^- + 12 H^+ + 10 e^- \longrightarrow I_2 + 6 H_2O$	1,19	
	$Br_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-$	1,087	
	$2 Hg^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}$	0,907	
	$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	0,7994	
	$Hg_2^{2+} + 2 e^- \longrightarrow 2 Hg$	0,792	
	$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	0,771	
	$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$	0,56	
	$H_3AsO_4 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow HAsO_2 + 2 H_2O$	0,559	
	$I_2 (s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-$	0,5345	
	$I_3^- + 2 e^- \longrightarrow 3 I^-$	0,5355	
	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0,356	
	$Cu^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Cu$	0,346	
	$PbO_2 + H_2O + 2 e^- \longrightarrow PbO + 2 OH^-$	0,28	
	$Hg_2Cl_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 Hg + 2 Cl^-$	0,2680	
	$HAsO_2 + 3 H^+ + 3 e^- \longrightarrow As + 2 H_2O$	0,248	
	$AgCl + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$	0,2224	
	$SbO^+ + 2 H^+ + 3 e^- \longrightarrow Sb + H_2O$	0,212	
	$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$	0,170	
	$Hg_2Br_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 Hg + 2 Br^-$	0,1392	
	$AgBr + e^- \longrightarrow Ag + Br^-$	0,071	
	$2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2$	0,000	
	$Hg_2I_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 Hg + 2 I^-$	-0,040	
	$Pb^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Pb$	-0,126	
	$AgI + e^- \longrightarrow Ag + I^-$	-0,152	
	$Sn^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Sn$	-0,140	
	$Ni^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Ni$	-0,23	
	$Co^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Co$	-0,28	
	$Ti^+ + e^- \longrightarrow Ti$	-0,336	
	$In^{3+} + 3 e^- \longrightarrow In$	-0,340	
	$PbSO_4 + 2 e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0,3563	
	$Ti^{3+} + e^- \longrightarrow Ti^{2+}$	-0,37	
	$Cd^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Cd$	-0,402	
	$Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$	-0,41	
	$Fe^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Fe$	-0,440	
	$S + 2 e^- \longrightarrow S^{2-}$	-0,48	
	$Cr^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Cr$	-0,56	
	$Zn^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Zn$	-0,7628	
	$Mn^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Mn$	-1,18	
	$Mg^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Mg$	-2,37	
	$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	-2,713	
	$Ca^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Ca$	-2,87	
	$Ba^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Ba$	-2,90	
	$K^+ + e^- \longrightarrow K$	-2,925	
	$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	-3,02	

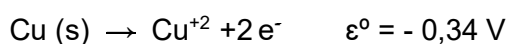
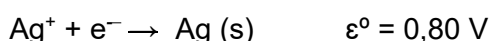
ACTIVITAT RESOLTA

Basant-te en l'escala de potencials estàndard de reducció, calcula el potencial d'una pila formada per una semicel·la d' Ag^+ (aq, 1M) | Ag (s) i una altra de Cu^{+2} (aq, 1M) | Cu (s).

SOLUCIÓ: en la taula de potencials de reducció estàndard veiem que:



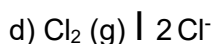
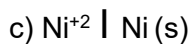
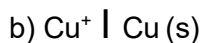
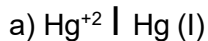
Tindrà més tendència a reduir-se el semipar amb major potencial de reducció; l'altre s'oxidarà, la qual cosa s'expressa **invertint el procés**:



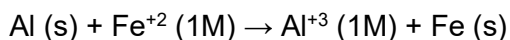
$$\varepsilon^\circ_{\text{pila}} = \varepsilon^\circ \text{ reducció} + \varepsilon^\circ \text{ oxidació} = 0,80 - 0,34 = 0,46 \text{ V}$$

ACTIVITAT F Descriu la pila que es podria construir utilitzant un elèctrode de plata i un altre de zinc. Determina quin valor de la fem s'obté si es treballa en condicions estàndard.

ACTIVITAT G Indica què es reduiria i què s'oxidaria en combinar, de dos en dos, les següents semipiles en condicions estàndard:



ACTIVITAT H La reacció global (sense ajustar) que es produeix en una pila és:



a) Ajusta la reacció i escriu la pila utilitzant la notació simplificada

b) Si la fem d'esta pila és 1,27 V i el potencial estàndard de l'elèctrode de ferro és -0,41V, Quin serà el potencial estàndard de reducció de l'elèctrode d'alumini?

6- PREDICCIÓ DE REACCIONS REDOX ESPONTÀNIES

En les cel·les electroquímiques es produeix energia elèctrica a partir d'un procés redox espontani.

A major potencial de la pila, més espontània és la reacció.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \varepsilon_{\text{pila}} \quad \text{Si } \Delta G < 0, \text{ aleshores el procés és espontani}$$

n = nombre d'electrons transferits en el procés

F = constant de Faraday 96500 C

$\varepsilon_{\text{pila}}$ força electromotriu de la pila

Espontaneïtat de les reaccions redox:

1. Identifiqueu el semipar d'oxidació i el seu ε^0
2. Identifiqueu el semipar de reducció i el seu ε^0
3. Si $\varepsilon^0 > 0$, aleshores el procés és espontani --- $\Delta G < 0$
Si $\varepsilon^0 < 0$, aleshores el procés no és espontani --- $\Delta G > 0$

7- LA CORROSIÓ

La corrosió és un tipus de reacció redox que produeix efectes indesitjables sobre estructures metàl·liques. La del ferro és la més important.

Per a pal·liar la corrosió s'han proposat diversos mètodes:

1. **Recobriments superficials:** s'aconsegueix per mitjà de pintures o deposició de capes metàl·liques protectores, per immersió en el metall fos o electrodeposició.
2. **Protecció catòdica:** es connecta l'estructura de ferro a un metall que tingui major tendència a oxidar-se. El metall en contacte amb el ferro actua com a ànode i es consumeix (es forma l'òxid d'aixe metall) i el ferro actua com a càtode. És el que es coneix com a **ànode de sacrifici**.
3. **Tècnica de la passivació:** el ferro es fa reaccionar amb un oxidant fort (HNO_3 o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Es forma una capa superficial de Fe_2O_3 que impedeix que l'oxidació es propagui a l'interior.

8- PILES I BATERIES

Les piles i bateries transformen en energia elèctrica l'energia química d'un procés redox. Una bateria són unes quantes piles connectades entre si.

Cal distingir entre les piles primàries (les que s'esgoten) i les piles secundàries (les que es poden recarregar fent passar a través seu un corrent elèctric en sentit contrari).

TIPUS DE PILES I BATERIES

- **Pila Leclanché:** és una pila seca, és la pila estàndard de 1,5 V.
- **Alcalines:** són una variant de les seques en què s'usa com a electròlit una dissolució de NaOH o de KOH.
- **Piles de botó:** les primeres eren de mercuri i tenien com a ànode una placa de zinc i com a càtode òxid de mercuri.
- **Recarregables:** són piles secundàries, poden suportar més de mil cicles de descàrrega i càrrega. Poden ser:
 - acumuladors de plom (com les bateries dels cotxes)
 - bateries níquel – cadmi (com les bateries dels dispositius electrònics)
 - bateries de liti: són menys contaminants, també s'usen en dispositius electrònics.
- **Piles de combustió. Energia verda:** es basen en la reacció redox entre l'hidrogen i l'oxigen. El H_2 és el combustible i s'obté aigua com a producte. Tenen aplicacions en la indústria aeroespacial i es comença a aplicar en automòbils.

9- CUBES ELECTROLÍTIQUES

S'empren moltes vegades per a obtenir elements en estat pur, com a clor o alumini. S'utilitza corrent elèctric per a provocar un procés redox no espontani.

9.1- L'ELECTRÒLISI

És un procés en què es força una reacció no espontània per mitjà d'una aportació d'energia externa. Es tracta del fenomen contrari a què té lloc en una cel·la galvànica (pila).

En una cuba electrolítica:

- L'ànode és l'elèctrode positiu en què es produeix l'**oxidació**.
- El càtode és l'elèctrode negatiu. En ell es produeix la **reducció**.

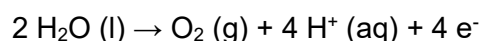
Els electrons circulen de l'ànode al càtode . Els ions negatius es dirigeixen a l'ànode i els positius, al càtode.

9.2- ELECTRÒLISI DE L' AIGUA

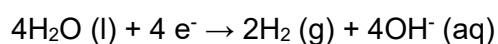
Si en un recipient que contenen aigua amb un electròlit s'introdueixen dos elèctrodes connectats a una font de corrent continu, es produeix la transformació de l'aigua en oxigen i hidrogen.

Les **semireaccions** són les següents:

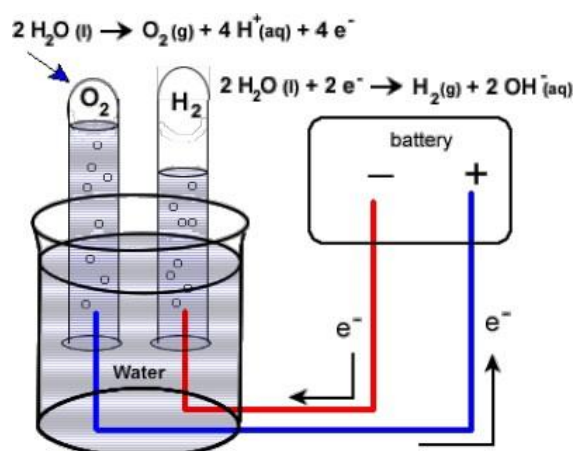
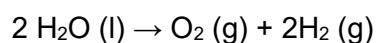
- en l'ànode, l'oxidació:



- en el càtode, la reducció:



La **reacció global** és:



9.3- ELECTRÒLISI D'UNA SAL

Quan es fa passar un corrent elèctric a través d'una sal fosa o en dissolució, es poden forçar reaccions d'hidròlisi si la seva «fem» (força electromotriu) és l'adequada. Per exemple, si treballem amb clorur de sodi, les reaccions seran les següents:

ELECTRÒLISI EN ESTAT FOS		$\mathcal{E}^\circ$
SEMIREACCIÓ DE OXIDACIÓ (ÀNODE)	$2 \text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$	- 1,36 V
SEMIREACCIÓ DE REDUCCIÓ (CÀTODE)	$2 \text{Na}^+ (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na} (\text{l})$	- 2,7 V
REACCIÓ DE LA CUBA	$2 \text{NaCl} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{Na} (\text{l}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$	- 4,06 V

ELECTRÒLISIS EN DISSOLUCIÓ AQUOSA		$\mathcal{E}^\circ$
SEMIREACCIÓ DE OXIDACIÓ (ÀNODE)	$2 \text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$	- 1,36 V
SEMIREACCIÓ DE REDUCCIÓ (CÀTODE)	$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$	- 0,83 V
REACCIÓ DE LA CUBA	$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$	- 2,19V

La reducció de l'aigua és més favorable que la del sodi i, és la que es produeix en l'electròlisi del producte en dissolució.

En ambdós casos, la «fem» de la reacció global és negativa, per la qual cosa,

$\Delta G^{\circ}_{\text{GLOBAL}} = -n \cdot F \cdot \mathcal{E}^{\circ}_{\text{GLOBAL}}$ serà positiva, la reacció no és espontània, és necessari aportar energia perquè es produeixi.

ACTIVITAT I Quina «fem» ha de proporcionar una bateria (font de corrent continu) per a provocar l'electròlisi d'una dissolució aquosa de iodur de calci?

ACTIVITAT J Indica quina substància migraria a l'ànode i quina al càtode en introduir elèctrodes en dissolucions aquoses de les espècies següents:

- Clorur de magnesi (sal)
- Àcid nítric (àcid molt fort, dissolució diluïda)
- Hidròxid de sodi (base molt forta, dissolució diluïda)
- Sulfat de sodi (sal)
- Sulfat de coure (II)

9.4 LLEIS DE FARADAY DE L'ELECTRÒLISI

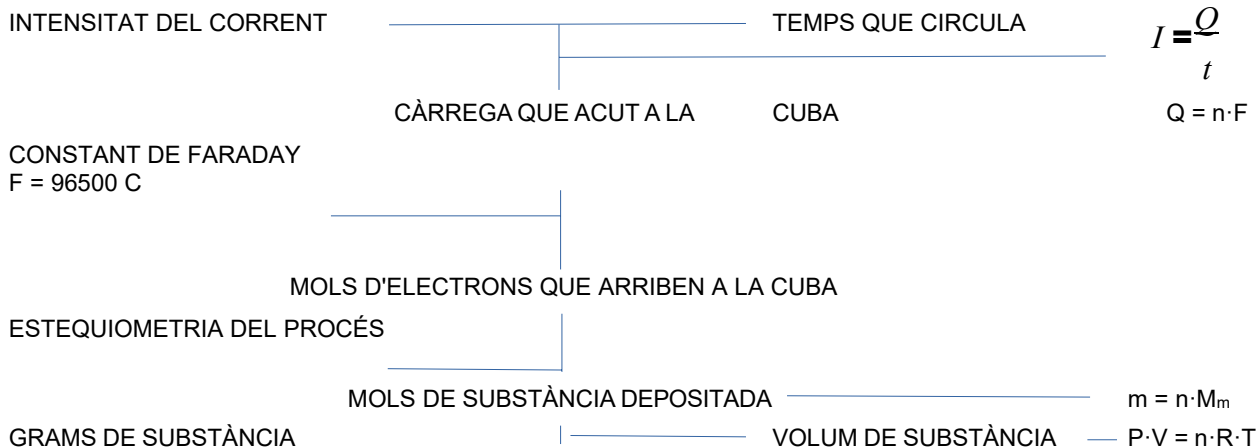
Les lleis de Faraday sobre l'electròlisi són dos:

- La quantitat de substància depositada o descarregada en un elèctrode és directament proporcional a la quantitat d'electricitat que ha circulat.
- Per a depositar o descarregar un ***equivalent-gram** de qualsevol substància, es necessita 1 ****Faraday**.

* Un **equivalent gram** (o pes equivalent) de qualsevol substància és la quantitat de substància d'aquesta que reacciona, ja sigui combinant-se o desplaçant-se d'un altre compost, amb 1 gram d'hidrogen, amb 8 grams d'oxigen o amb 1 mol d'electrons. El pes equivalent es calcula dividint la massa molecular entre el nombre d'electrons intercanviats en un procés redox.

** Un Faraday és la càrrega d'un mol d'electrons = 96500 C/mol

DESENVOLUPAMENT MATEMÀTIC DEL PROCÉS ELECTROLÍTIC



ACTIVITAT RESOLTA Quin temps haurà hagut d'estar circulant un corrent de 0,5 A per a descarregar 1L de clor gasós, mesurat en CN, en l'electròlisi del clorur de sodi en dissolució aquosa? Quina massa d'hidrogen s'ha obtingut en aquest mateix temps?

SOLUCIÓ:

Escrivim les semireaccions de la l'electròlisi en dissolució aquosa:

$2 \text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$	- 1,36 V
$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$	- 0,83 V

Perquè s'alliberi 1 mol de clor gasós han de circular 2 mols d'electrons (dos Faraday o $2 \cdot 96500 \text{ C}$) substituïnt en l'expressió, $I = \frac{Q}{t}$ $0,5 \text{ A} = \frac{2 \cdot 96500}{t}$ i aïllant el temps, $t = 386000 \text{ s}$ (aquest és el

temps perquè s'alliberi 1 mol de Cl_2)

A partir de l'equació dels gasos ideals, $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, per a 1 L en CN, s'obté que

$$n_{\text{Cl}_2} = 0,0447 \text{ mol}$$

I tenint en compte que en 386000 s s'allibera 1 mol, perquè s'alliberin 0,0447 mols seran

necessaris **$t = 0,0047 \cdot 386000 = 17254 \text{ s}$**

Tenint en compte l'estequiometria del procés en aquest temps també s'han descarregat 0,0447 mols de H_2 . Calculem la massa d'hidrogen: $m = n \cdot M_m = 0,0447 \cdot 2 = 0,09 \text{ grams de H}_2$

- el voltatge de la bateria determina si hi ha electròlisi
- La intensitat i el temps defineixen la quantitat de substància que s'electrolitza

ACTIVITAT K Calcula els faradays (càrrega) que circulen en un sistema de corrent que treballa amb una intensitat de 0,5 mA durant 1 hora, quants electrons han circulat? Quina quantitat de Zn^{+2} s'ha pogut depositar com Zn (s)?

ACTIVITAT L Calcula la càrrega elèctrica en coulombs que es consumiria al depositar 25 g de Cu en l'electròlisi de CuSO_4 . Quant temps hauria de passar un corrent d'1 A per a obtenir aquesta quantitat?

10- PROCESSOS REDOX D'IMPORTÀNCIA INDUSTRIAL

Les propietats redox són utilitzades en la indústria metal·lúrgica i en recobriments per electrodeposició:

□ METAL·LÚRGIA

Els processos metal·lúrgics tenen com a finalitat l'obtenció de metalls en el seu estat d'oxidació zero, reduint-los de compostos en els que es troben en estats d'oxidació més alts.

PROCESSOS ELECTROLÍTICS D'IMPORTÀNCIA INDUSTRIAL

L'electròlisi és la base d'alguns processos industrials de gran extensió. S'empra per a obtenir metalls o altres elements químics en estat d'oxidació zero per reducció o per oxidació d'ions d'estos elements que existeixen en compostos abundants en la naturalesa.

RECOBRIMENT PER ELECTRODEPOSICIÓ

L'electròlisi s'utilitza també per a recobrir un metall d'un altre més preciós o resistent a l'oxidació. El procés s'anomena **galvanostègia**. S'utilitza en joieria (xapats en or) o en la indústria (cromats i niquelatges). La **galvanoplàstia** és la tècnica que s'empra per a recobrir amb metall objectes que no són metàl·lics (plàstics, ..)