

**Unitat 8**  
**REACCIONS DE TRANSFERÈNCIA**  
**D' ELECTRONS**  
**(Reaccions Rèdox)**

# Continguts

- 1.-** Estat d'oxidació.
- 2.-** Concepte d'oxidació i reducció.
  1. Oxidants i reductors.
- 3.-** Ajust d'equacions rèdox.
  1. Reaccions en medi àcid.
  2. Reaccions en medi bàsic.
- 4.-** Valoracions d'oxidació-reducció.
- 5.-** Piles electroquímiques.
  1. Tipus d'electrodes
  2. Piles Daniell
  3. Piles i bateries comercials.

## **6.- Potencials de reducció estàndard.**

1. Determinació del voltatge d'una pila.
2. Electrode d'Hidrogen. Piles amb Hidrogen
3. Espontaneïtat de les reaccions rèdox.

## **7.- Electròlisi.**

1. Aplicacions
2. Comparació polaritat en piles i electròlisis.
3. Equació de Faraday

## **8.- Aplicacions industrials rèdox:**

1. Electròlisi del clorur de sodi.
2. Siderurgia i obtenció de metalls.
3. Corrosió.
4. Protecció catòdica.

# Història

Segons Lavoisier:

- El terme OXIDACIÓ es va usar inicialment per a indicar que un compost incrementava la proporció d'àtoms d' Oxigen.
- De la mateixa manera, el terme REDUCCIÓ indicava una disminució en la proporció d'oxigen.

# Estat d'oxidació (E.O.)

(També nombre d'oxidació).

- “És la càrrega que tindria un àtom si tots els seus enllaços fossin iònics”.
- En el cas d'enllaços covalents polars s'hauria de suposar que la parella d'electrons compartits estan totalment desplaçats cap a l'element més electronegatiu.
- El E.O. no té perquè ser la càrrega real que té un ió, tot i que de vegades coincideix.

# Principals estats d'oxidació.

- Tots els elements en estat neutre tenen  $E.O. = 0$ .
- L'oxigen (O) en òxids, àcids i sals oxoàcides té  $E.O. = -2$ .
- L'hidrogen (H) té  $E.O. = -1$  en els hidrurs metàl·lics i  $+1$  en la resta dels casos que són la majoria.
- Els metalls que formen part de molècules tenen  $E.O.$  positius.

## Càlcul de l'estat d'oxidació (E.O.).

- Si es tracta d'un ió monoatòmic és igual a la seva càrrega.
- Si forma part d'un compost neutre, s'ha de tenir en compte que la càrrega total és sempre 0.

**Exemple:** Calcular l' E.O. del S en  $\text{ZnSO}_4$

$\text{E.O.}(\text{Zn}) = +2$ ;  $\text{E.O.}(\text{O}) = -2$ ;

$$+2 + \text{E.O.}(\text{S}) + 4 \cdot (-2) = 0 \Rightarrow \text{E.O.}(\text{S}) = +6$$

## Exemples de càlcul d'estats d'oxidació (E.O.).

- $\text{CO}_2$  : l'àtom de C forma dos enllaços covalents amb dos àtoms d' O més electronegatiu que ell. Comparteix els  $4e^-$ , però per a saber quins són els E.O. s'ha de suposar que el C els perd, i que l'oxigen els guanya, per tant la càrrega que tindria el C seria "+4" i la de l' O "-2"  $\Rightarrow$  E.O. (C) = +4; E.O. (O) = -2.
- El S té estats d'oxidació +2, +4 y +6 segons comparteixi 2, 4 o els 6 electrons de valència amb un element més electronegatiu (per exemple O). Té estat d'oxidació -2 quan es combina amb elements més electronegatius formant sulfurs.



# Definició actual

- **OXIDACIÓ:** Pèrdua d'electrons  
(o augment en el nombre d'oxidació).  
**Exemple:**  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
- **REDUCCIÓ:** Guany d'electrons  
(o disminució en el nombre d'oxidació).  
**Exemple:**  $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$
- Sempre que es produeix una **oxidació** ha de produir-se **simultàniament** una **reducció**.
- La substància que s'oxida és el REDUCTOR, la substància que es redueix és l'OXIDANT
- Cada una d'aquestes reaccions es denomina **semireacció**.

# Exemple: $\text{Cu} + \text{AgNO}_3$

- Introduïm un elèctrode de coure en una dissolució d'  $\text{AgNO}_3$ ,
- De manera espontània el coure s' oxidarà passant a la dissolució com  $\text{Cu}^{2+}$ .
- Alhora la  $\text{Ag}^+$  de la mateixa es reduirà passant a ser plata metàl·lica:
  - a)  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$  (oxidació)
  - b)  $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$  (reducció).



# Exemple: $\text{Zn} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

- A l'introduir una làmina de zinc en una dissolució de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .
- La làmina de Zn es recobreix d'una capa de plom:
  - a)  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  (oxidació)
  - b)  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$  (reducció).



Imagen cedida por © Grupo ANAYAS  
Química 2º de bachillerato

## Exemple: $\text{Zn} + \text{HCl}(aq)$

- A l'afegir  $\text{HCl}(aq)$  sobre  $\text{Zn}(s)$  es produeix  $\text{ZnCl}_2$  i es desprèn  $\text{H}_2(g)$  que, al ser un gas inflamable, produeix una petita explosió a l'acostar-li un llumí encés.

Quines són les semireaccions?



**Exemple:** Comprovar que la reacció de formació de ferro:



Indiqueu els E.O. de tots els elements abans i després de la reacció



E.O.:                    +3 -2       +2 -2       0       +4 -2

● **Reducció:** El Fe disminueix el seu E.O. de “+3” a “0” per tant, es redueix (cada àtom de Fe captura 3 electrons).

● **Oxidació:** El C augmenta el seu E.O. de “+2” a “+4” per tant, s’oxida (en aquest cas passa de compartir 2e<sup>-</sup> amb l’O a compartir els 4 electrons).

# Oxidants i reductors

- **OXIDANTS**: Substància capaç d'oxidar a una altra, per tant ella es redueix.
- **REDUCTORS**: Substància capaç de reduir a una altra, i això fa que ella s'oxida.

## Exemple:



- **Oxidació**:  $\text{Zn (reductor)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- **Reducció**:  $\text{Ag}^+ \text{ (oxidant)} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

**Exercici A:** Formula, completa i ajusta les següents reaccions, justificant de quin tipus són: **a)** Clorur d'hidrogen més amoníac.  
**b)** Carbonat de calci més calor. **c)** Clor més sodi.  
**d)** Àcid sulfúric més zinc metall

**Exercici A:** Formula, completa i ajusta les següents reaccions, justificant de quin tipus són: **a)** Clorur d'hidrogen més amoníac.

**b)** Carbonat de calci més calor. **c)** Clor més sodi.

**d)** Àcid sulfúric més zinc metall



**Àcid-base.** No canvia cap E.O.



**Descomposició.** No canvia cap E.O.



E.O.: 0      0      +1   -1

**Rèdox**



E.O.: +1 +6 -2      0      +2 +6 -2      0

**Rèdox**



# Igualació de reaccions rèdox (mètode de l'ió-electró)

- Es basa en la conservació tant de la massa com de la càrrega (els electrons que es perden en l'oxidació són els mateixos que els que es guanyen en la reducció).
- Es tracta d'escriure les dues semireaccions que tenen lloc i després igualar el nº d'  $e^-$  d'ambdues, per tal que al sumar-les els electrons desapareguin.

# Etapes en la igualació rèdox

Exemple:  $\text{Zn} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag}$

- **Primer:** Identificar els àtoms que canvien el seu E.O.  
 $\text{Zn}(0) \rightarrow \text{Zn}(+2); \text{Ag}(+1) \rightarrow \text{Ag}(0)$
- **Segon:** Escriure les semireaccions amb molècules o ions que existeixin realment en dissolució ajustant el nº de àtoms: ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}$ )  
Oxidació:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$   
Reducció:  $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

# Etales en la igualació r  dox (cont).

- **Tercer:** Ajustar el n   d'electrons de forma que al sumar les dues semireaccions, aquests desapareguin.

En l'exemple s'aconsegueix multiplicant la segona semireacció per 2.

Oxidació:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$

Reducció:  $2\text{Ag}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Ag}$

R. global:  $\text{Zn} + 2\text{Ag}^{+} + \cancel{2\text{e}^{-}} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag} + \cancel{2\text{e}^{-}}$

## Etapes en la igualació rèdox (cont).

- **Quart:** Escriure la reacció química completa utilitzant els coeficients trobats i afegint les moléculs o ions que no intervenen directament en la reacció rèdox (en l'exemple, l'ió  $\text{NO}_3^-$ ) i comprovant que tota la reacció queda ajustada:



# Igualació de reaccions en dissolució aquosa àcida o bàsica.

Si en una dissolució apareixen ions poliatòmics amb O (ex  $\text{SO}_4^{2-}$ ), la igualació es complica doncs apareixen també ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  i molècules d'  $\text{H}_2\text{O}$ .

## En medi àcid:

- Els àtoms d'O que es perden en la reducció van a parar a l'aigua (els que es guanyen en l'oxidació provenen de l'aigua).
- Els àtoms d'H provenen de l'àcid.

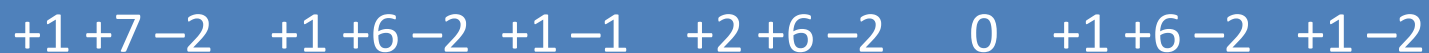
## En medi bàsic:

- Els àtoms d'O que es guanyen en l'oxidació (o perden en la reducció) provenen dels  $\text{OH}^-$ , i es necessiten tantes molècules d' $\text{H}_2\text{O}$  com àtoms d'oxigen es guanyen o es perden.

## Exemple: Ajust rèdox en medi àcid



- **Primer:** Identificar els àtoms que canvien el seu E.O.:



Molècules o ions existents en la dissolució:

- $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{KI} \rightarrow \text{K}^+ + \text{I}^-$
- $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{I}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  estan sense dissociar.

## Exemple: Ajust rèdox en medi àcid



- **Segon:** Escriure les semireaccions amb molècules o ions que existeixin realment en dissolució ajustant el nombre d'àtoms:

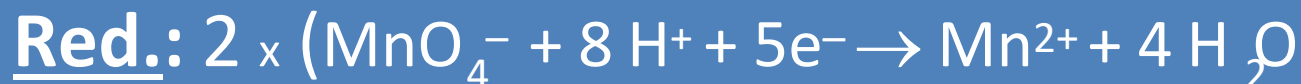
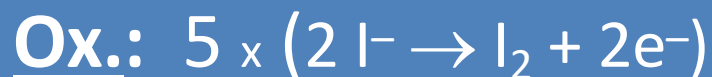


Els 4 àtoms d'O del  $\text{MnO}_4^-$  han anat a parar a l' $\text{H}_2\text{O}$ , però per a formar aquesta s'han necessitat a més 8  $\text{H}^+$ .

## Exemple: Ajust rèdox en medi àcid

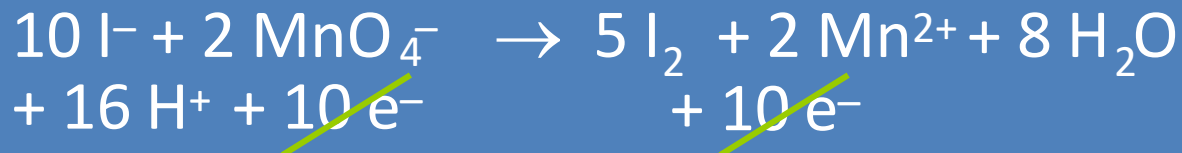


- **Tercer:** Ajustar el nombre d'electrons de manera que al sumar les dues semireaccions, aquests desapareguin:



---

### Reacció global:

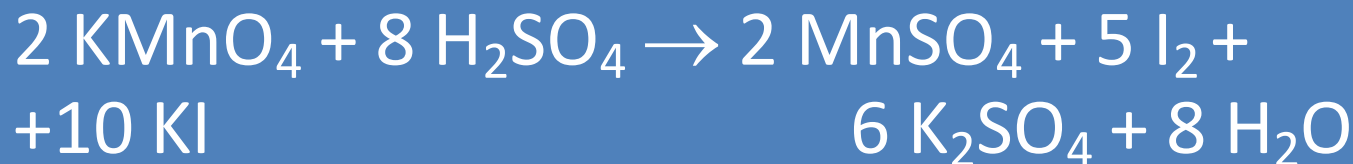




## Exemple: Ajust r  dox en medi   cid



- **Quart:** Escriure la reacció química completa utilitzant els coeficients trobats i afegint las molècules o ions que no intervenen directament en la reacció r  dox:



Les 6 molècules de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (substància que no intervé en la reacció redox) s'obtenen per templeig.

Exercici B: a) Ajusteu la següent reacció escrivint les semireaccions redox que es produeixen



b) Calculeu el volum de dissolució d'àcid hipoclorós 0,1 M que caldria utilitzar per a obtenir 10 grams de clor. Dades: Masses atòmiques: Cl=35,5 ; Na=23 ; O=16 i H=1



Es poden dividir per 2 tots els coeficients:



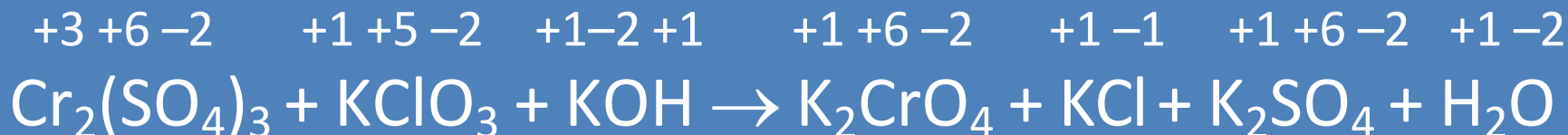
b)  $\frac{2 \text{ mol}}{n(\text{HClO})} = \frac{71 \text{ g}}{10 \text{ g}} \Rightarrow n(\text{HClO}) = 0,28 \text{ mol}$

$V = n / \text{Molaritat} = 0,28 \text{ mol} / 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = \mathbf{2,8 \text{ L}}$

## Exemple: Ajust redox en medi bàsic



● **Primer:** Identificar els àtoms que canvien el seu E.O.:



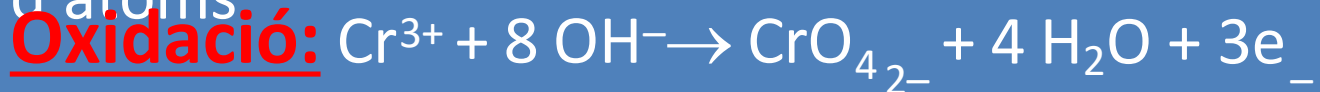
Molècules o ions existents en la dissolució:

- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$
- $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{ClO}_3^-$
- $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$
- $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$
- $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{H}_2\text{O}$  està sense dissociar.

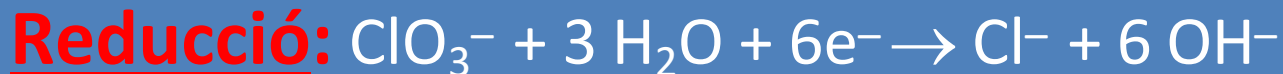
## Exemple: Ajust redox en medi bàsic



- **Segon:** Escriure les semireaccions amb les molècules o ions que existeixin realment en dissolució ajustant el n<sup>o</sup> d'àtoms:



Els 4 àtoms d'O que es necessiten per a formar el  $\text{CrO}_4^{2-}$  provenen dels  $\text{OH}^-$  existents en el medi bàsic. Es necessiten el doble, ja que la meitat d'aquests van a parar a l' $\text{H}_2\text{O}$  amb tots els àtoms d'H.

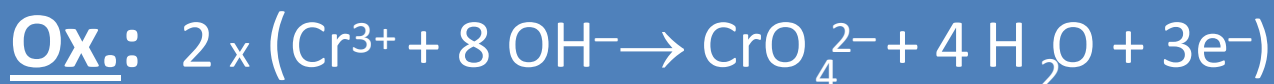


Es necessiten tantes molècules d' $\text{H}_2\text{O}$  com àtoms d'O es perdin. Així hi haurà el mateix n<sup>o</sup> de O i H.

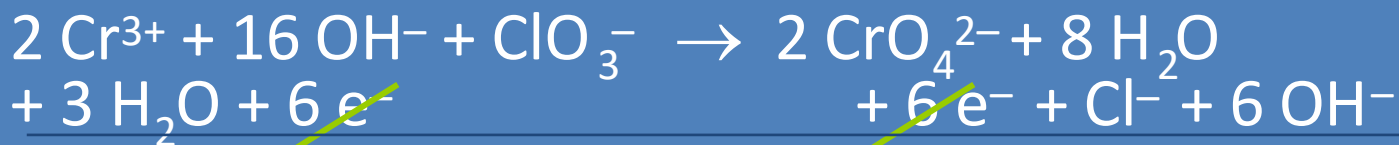
## Exemple: Ajust r  dox en medi bàsic



- **Tercer:** Ajustar el n   d'electrons de forma que al sumar les dues semireaccions, aquests desapareguin:



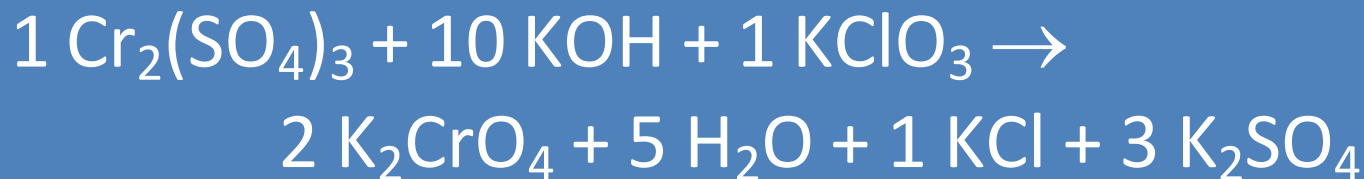
Reacció global:



## **Exemple:** Ajust redox en medi bàsic



- **Quart:** Escriure la reacció química completa utilitzant els coeficients trobats i afegint les molècules o ions que no intervenen directament en la reacció redox:



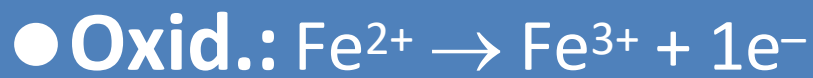
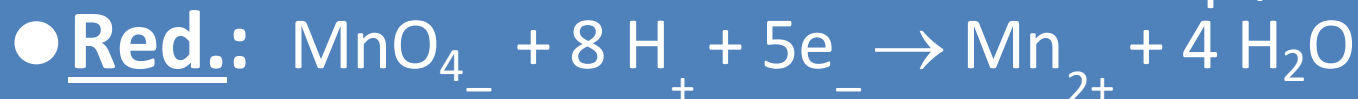
Les 3 molècules de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (substància que no intervé en la reacció redox) s'obtenen per templeig.

# Valoració redox

- És similar a la valoració àcid-base.
- S'ha de determinar el nombre de mols de l'espècie oxidant i reductora que reaccionen entre sí.
- El nombre de mols d'  $e^-$  que perd l'oxidant és igual als que guanya el reductor.
- Si " $a$ " és el nombre d'  $e^-$  que captura l'oxidant i " $b$ " els que perd el reductor, sabrem que " $a$ " mols de reductor reaccionen amb " $b$ " mols d'oxidant.
- Es necessita conèixer quines espècies químiques són els productes i no només els reactius.

$$V_{ox} \times [\textit{oxidante}] \times b(\text{ n}^\circ e^- \text{perd}) = V_{red} \times [\textit{reductor}] \times a(\text{ n}^\circ e^- \text{gan.})$$

**Exemple:** Es valoren 50 ml d'una dissolució de  $\text{FeSO}_4$  acidulada amb  $\text{H}_2\text{SO}_4$  amb 30 ml de  $\text{KMnO}_4$  0,25 M. Quina serà la concentració del  $\text{FeSO}_4$  si el  $\text{MnO}_4^-$  passa a  $\text{Mn}^{2+}$ ?



● Com el  $\text{MnO}_4^-$  precisa de  $5\text{e}^-$  per a reduir-se:

● 
$$N(\text{KMnO}_4) = 0,25 \text{ M} \times 5 = 1,25 \text{ N}$$
  

$$n_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-) = n_{\text{eq}}(\text{Fe}^{2+})$$

● 
$$V(\text{KMnO}_4) \times N(\text{KMnO}_4) = V(\text{FeSO}_4) \times N(\text{FeSO}_4)$$
  

$$30 \text{ ml} \times 1,25 \text{ N}$$

$$N(\text{FeSO}_4) = \frac{30 \text{ ml} \times 1,25 \text{ N}}{50 \text{ ml}} = 0,75 \text{ N} ; \quad \mathbf{0,75 \text{ M}}$$



# Tipus de reaccions rèdox (segons la seva espontaneïtat).

- Reaccions espontànies (es produeix energia elèctrica a partir de l'energia alliberada en una reacció química):

**Piles voltaïques**

- Reaccions no espontànies (es produeixen substàncies químiques a partir d'energia elèctrica subministrada):

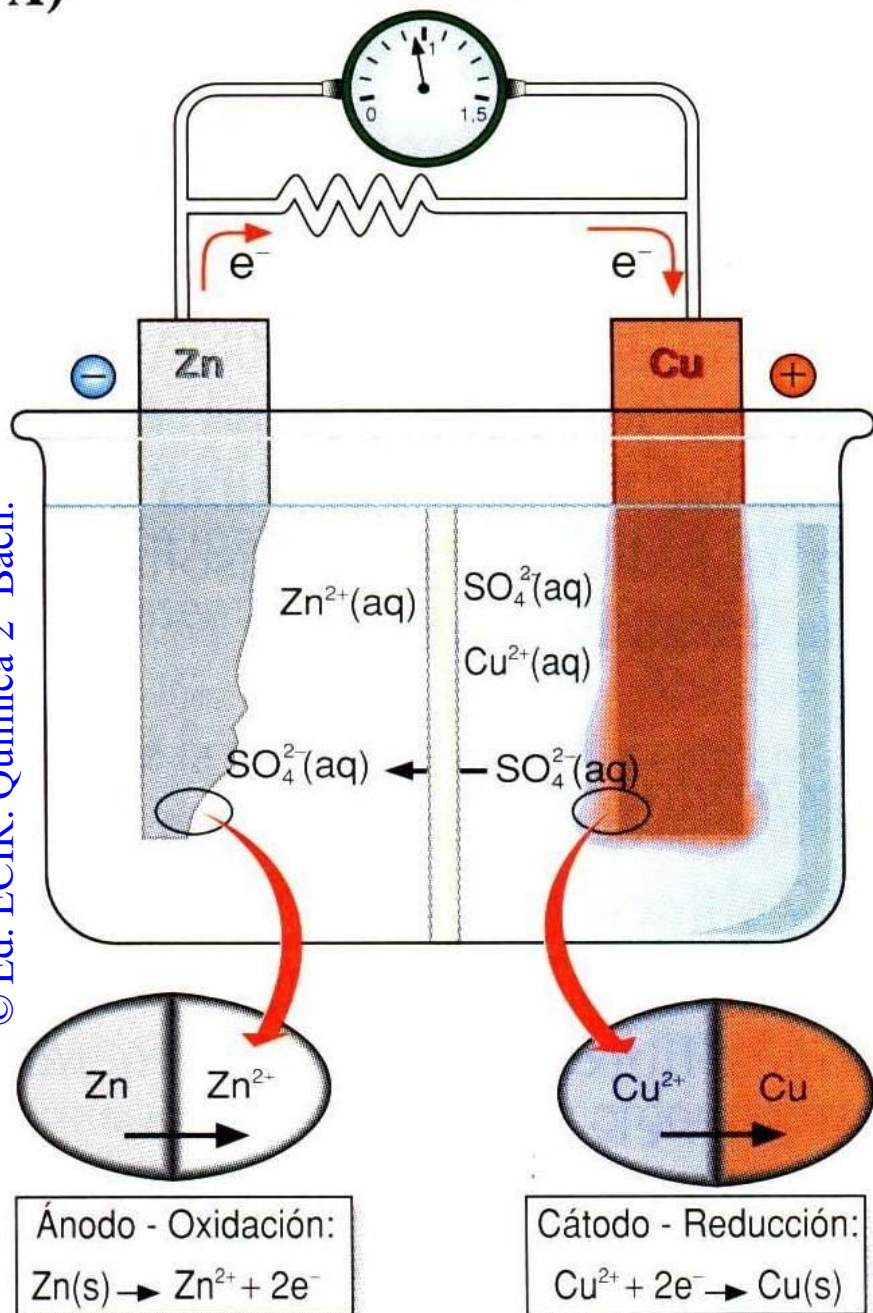
**Electròlisi**

# Piles voltaiques.

- Si s'introdueix una barra de Zn en una dissolució de  $\text{CuSO}_4$  ( $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) es produirà espontàniament la següent reacció:
- $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + \text{Zn} (\text{s}) \rightarrow \text{Cu} (\text{s}) + \text{Zn}^{2+} (\text{aq})$
- El Zn s'oxida (perd electrons) i el  $\text{Cu}^{2+}$  es redueix (els guanya).
- Si fem que les reaccions d'oxidació i reducció es produeixin en recipients separats, els electrons circularan (corrent elèctrica).

A)

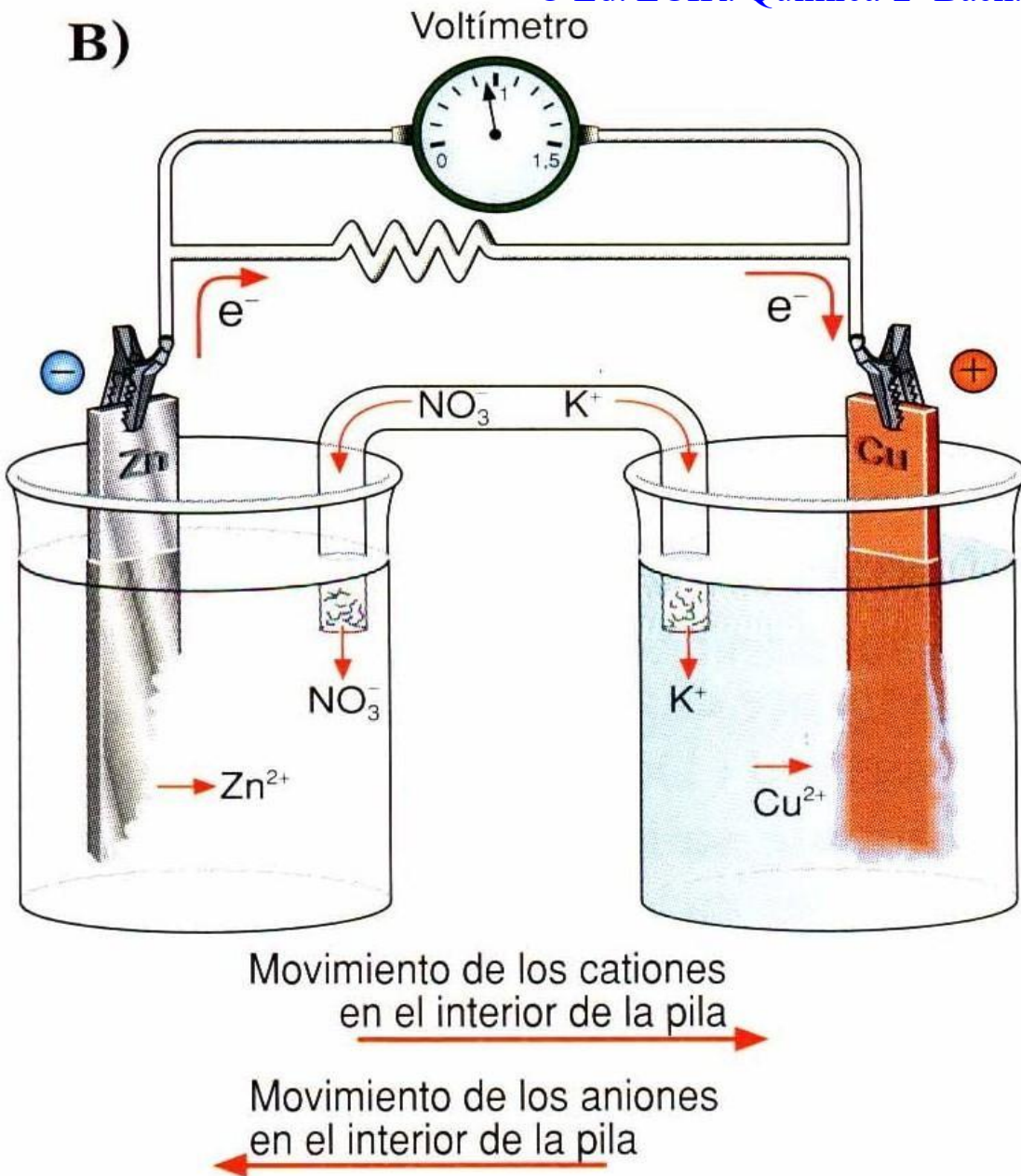
Voltímetro



# Pila Daniell.

- Consta de dues semi cel·les
- Una amb un elèctrode de Cu en una dissolució de  $\text{CuSO}_4$
- L'altra amb un elèctrode de Zn en una dissolució de  $\text{ZnSO}_4$ .

B)



## Pila Daniell

- Están unides per un pont salí que evita que s'acumulin càrregues del mateix signe en cada semi cel·la.
- Entre els dos elèctrodes es genera una diferència de potencial que es pot mesurar amb un voltímetre.

# Tipus d'electrodes.

- S'anomena així a cada barra metàl·lica submergida en una dissolució del mateix metall. En una pila hi ha dos electrodes:
  - **Ànode (-):** Té lloc l'**oxidació**
    - En l'exemple anterior seria l'electrode de Zn.
  - **Càtode (+):** Té lloc la **reducció**
    - En l'exemple anterior seria l'electrode de Cu.

# Representació esquemàtica d'una pila

- La pila anterior es representaria:

Ànode

Pont salí

Càtode



- **Ànode (-)** té lloc l'oxidació:



- **Càtode (+)** té lloc la reducció:



# Potencial de reducció.

- Les piles produeixen una diferència de potencial ( $\Delta E_{\text{pila}}$ ) que pot considerar-se com la diferència entre els potencials de reducció dels dos electrodos que la conformen.

$$\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{càtode}} - E_{\text{ànode}}$$

- Considerarem que cada semireacció de reducció té associat un potencial de reducció. Com en el càtode es produeix la reducció, en totes les piles  $E_{\text{càtode}} > E_{\text{ànode}}$ .

# Potencial de reducció (cont).

- Cada parella de substància oxidant-reductora tindrà una major o menor tendència a estar en la seva forma oxidada o reduïda.
- Que es trobi en una forma o l'altra dependrà de l'altra parella de substància oxidant-reductora.

## **Quina espècie es reduirà?**

- Senzillament, la que tingui un potencial de reducció més gran.



# Electrodes d'Hidrogen.

- Al potencial de reducció de l'electrode d'hidrogen se li assigna per conveni un potencial de 0,0 V per a  $[H^+] = 1 \text{ M}$ .



- Un electrode d'hidrogen és una làmina de platí sobre el que es fa bombollejar  $H_2$  a una pressió d'1 atm a través d'una dissolució 1 M de  $H^+$ .

# Taula de potencials de reducció

| Sistema                                          | Semirreacció                                                                                                 | E° (V)              |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Li <sup>+</sup> / Li                             | Li <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → Li                                                                      | -3,04               |
| K <sup>+</sup> / K                               | K <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → K                                                                        | -2,92               |
| Ca <sup>2+</sup> / Ca                            | Ca <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ca                                                                     | -2,87               |
| Na <sup>+</sup> / Na                             | Na <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → Na                                                                      | -2,71               |
| Mg <sup>2+</sup> / Mg                            | Mg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Mg                                                                     | -2,37               |
| Al <sup>3+</sup> / Al                            | Al <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Al                                                                     | -1,66               |
| Mn <sup>2+</sup> / Mn                            | Mn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Mn                                                                     | -1,18               |
| Zn <sup>2+</sup> / Zn                            | Zn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Zn                                                                     | -0,76               |
| Cr <sup>3+</sup> / Cr                            | Cr <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Cr                                                                     | -0,74               |
| Fe <sup>2+</sup> / Fe                            | Fe <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Fe                                                                     | -0,41               |
| Cd <sup>2+</sup> / Cd                            | Cd <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cd                                                                     | -0,40               |
| Ni <sup>2+</sup> / Ni                            | Ni <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ni                                                                     | -0,25               |
| Sn <sup>2+</sup> / Sn                            | Sn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Sn                                                                     | -0,14               |
| Pb <sup>2+</sup> / Pb                            | Pb <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Pb                                                                     | -0,13               |
| H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>                  | 2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>                                                         | 0,00                |
| Cu <sup>2+</sup> / Cu                            | Cu <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cu                                                                     | 0,34                |
| I <sub>2</sub> / I <sup>-</sup>                  | I <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 I <sup>-</sup>                                                         | 0,53                |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / MnO <sub>2</sub> | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2 H <sub>2</sub> O + 3 e <sup>-</sup> → MnO <sub>2</sub> + 4 OH <sup>-</sup> | 0,53                |
| Hg <sup>2+</sup> / Hg                            | Hg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Hg                                                                   | 0,79                |
| Ag <sup>+</sup> / Ag                             | Ag <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → Ag                                                                      | 0,80                |
| Br <sub>2</sub> / Br <sup>-</sup>                | Br <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Br <sup>-</sup>                                                       | 1,07                |
| Cl <sub>2</sub> / Cl <sup>-</sup>                | Cl <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Cl <sup>-</sup>                                                       | 1,36                |
| Au <sup>3+</sup> / Au                            | Au <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Au                                                                     | 1,500 <sub>41</sub> |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / Mn <sup>2+</sup> | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sup>+</sup> + 5 e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 2 H <sub>2</sub> O  | 1,51                |

# Piles amb hidrogen

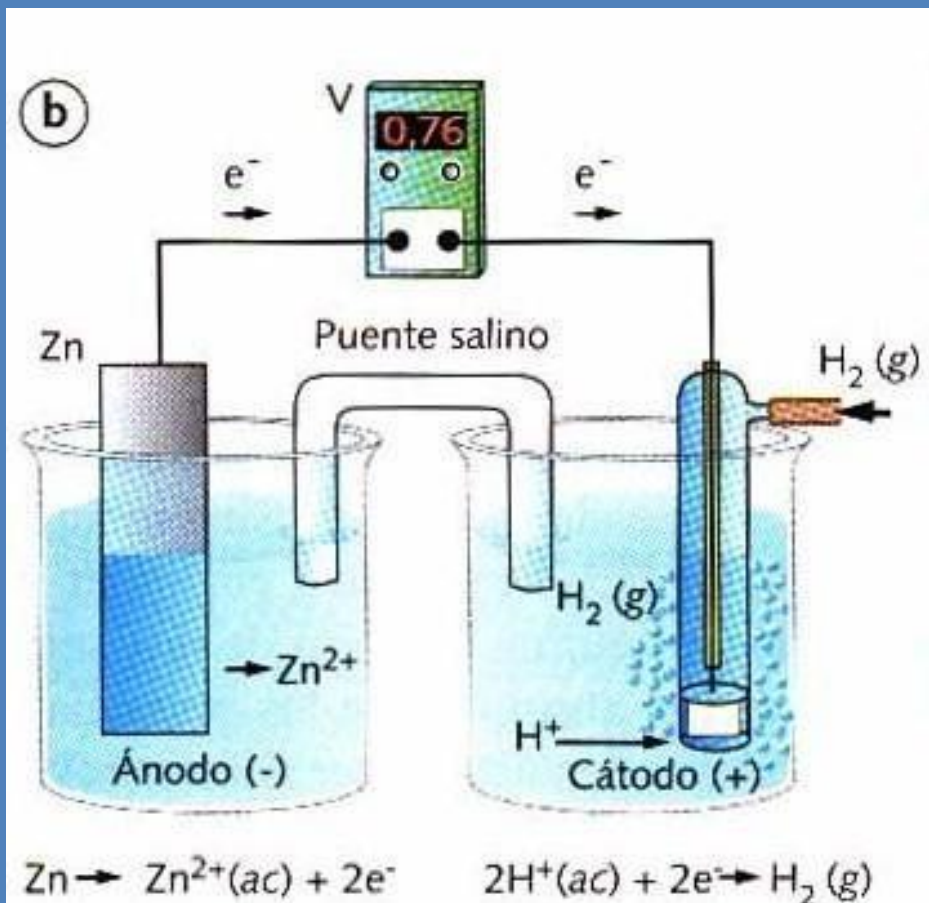
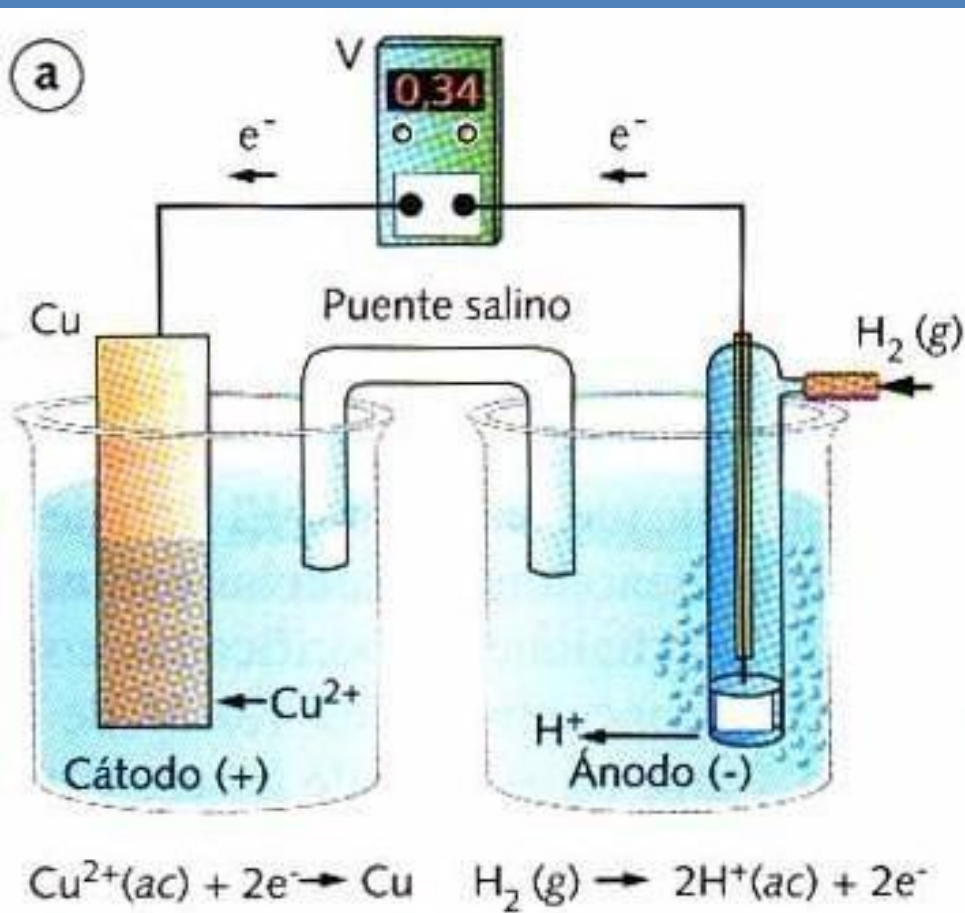


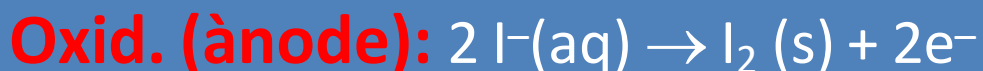
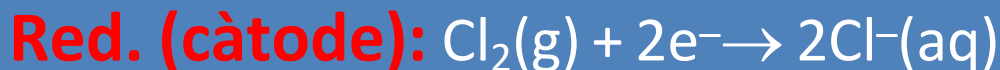
Imagen cedida por © Santillana. Química 2º Bach.

# Metalls front a àcids.

- Segons el potencial de reducció del metall sigui menor o més gran que 0 reaccionarà o no reaccionarà amb els àcids per a  $[H^+] = 1 \text{ M}$ .
- Tota parella oxidant-reductora que tingui més tendència a reduir-se que els  $H^+$  tindran un potencial de reducció  $E > 0$ .
  - Així, el Cu no reacciona amb àcids en concentracions normals:  
$$Cu + 2 H^+ \rightarrow \text{no reacciona.}$$
- Tota parella oxidant-reductora que tingui menys tendència a reduir-se que els  $H^+$  tindran un potencial de reducció  $E < 0$ .
  - Així, el Zn reacciona amb àcids desprenent hidrogen:  
$$Zn + 2 H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$

**Exemple:** Digueu si serà espontània la següent reacció  
rèdox:  $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{I}^- (\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{I}_2 (\text{s})$

- La reacció donada és la suma de les següents semireaccions:



- Per tal que la reacció sigui espontània s'ha de complir que

$$\Delta E_{\text{pila}} > 0:$$

- $\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{càtode}} - E_{\text{ànode}} = +1'36 \text{ V} - 0'54 \text{ V} =$   
 $= +0'82 \text{ V} > 0$

- Per tant, és **espontània** (les molècules de  $\text{Cl}_2$  tenen més tendència a reduir-se que les de  $\text{I}_2$ ).

**Exercici D:** Una pila consta d'un electrode de Mg introduït en una dissolució 1 M de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  i un electrode d'Ag en una dissolució 1 M de  $\text{AgNO}_3$ . Quin electrode actuarà de càtode i d'ànode i quin serà el voltatge de la pila corresponent?

**Exercici D:** Una pila consta d'un electrode de Mg introduït en una dissolució 1 M de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  i un electrode d'Ag en una dissolució 1 M de  $\text{AgNO}_3$ . Quin electrode actuarà de càtode i d'ànode i quin serà el voltatge de la pila corresponent?

- **¿Quina espècie es redueix?**
- La que tingui major potencial de reducció. En aquest cas la Ag (+0,80 V) front als -2,37 V del Mg.
- **Red. (càtode):**  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$
- **Oxid. (ànode):**  $\text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
- $\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{càtode}} - E_{\text{ànode}} = +0,80 \text{ V} - (-2,37 \text{ V})$

$$\Delta E_{\text{pila}} = 3,17 \text{ V}$$

**Exercici E:** Donada la següent taula de potencials normals expressats en volts:

**Qüestió de Selectivitat**

**a)** Escriviu el nom de:

- La forma reduïda de l'oxidant més fort.
- Un catió que pugui ser oxidant i reductor.
- L'espècie més reductora.
- Un anió que pugui ser oxidant i reductor.

**b)** Escriviu i ajusteu dues reaccions que siguin espontànies entre espècies de la taula que corresponguin a:

- Una oxidació d'un catió per un anió.
- Una reducció d'un catió per un anió.

**Par redox**

**$E^0$  (V)**

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$        | 1,35  |
| $\text{ClO}_4^- / \text{ClO}_3^-$  | 1,19  |
| $\text{ClO}_3^- / \text{ClO}_2^-$  | 1,16  |
| $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0$     | 0,35  |
| $\text{SO}_3^{2-} / \text{S}^{2-}$ | 0,23  |
| $\text{SO}_4^{2-} / \text{S}^{2-}$ | 0,15  |
| $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$  | 0,15  |
| $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^0$     | -0,14 |

3



**Exercici E:** Donada la següent taula de potencials normals expressats en volts:

**Qüestió de Selectivitat**

| Par redox                                                     | E <sup>0</sup> (V) |
|---------------------------------------------------------------|--------------------|
| Cl <sub>2</sub> / Cl <sup>-</sup>                             | 1,35               |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 1,19               |
| ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 1,16               |
| Cu <sup>2+</sup> / Cu <sup>0</sup>                            | 0,35               |
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> / S <sup>2-</sup>               | 0,23               |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / S <sup>2-</sup>               | 0,15               |
| Sn <sup>4+</sup> / Sn <sup>2+</sup>                           | 0,15               |
| Sn <sup>2+</sup> / Sn <sup>0</sup>                            | -0,14              |

**a)** Escriviu el nom de:

-La forma reduïda de l'oxidant més fort.

**Cl<sup>-</sup>**

-Un catió que pugui ser oxidant i reductor.

**Sn<sup>2+</sup>**

-L'espècie més reductora.

**Sn<sup>0</sup>**

-Un anió que pugui ser oxidant i reductor.

**ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>**

**b)** Escriviu i ajusteu dues reaccions que siguin espontànies entre espècies de la taula que corresponguin a:

-Una oxidació d'un catió per un anió.



-Una reducció d'un catió per un anió.



# Piles comerciales. (llibre pàgs. 233-236)

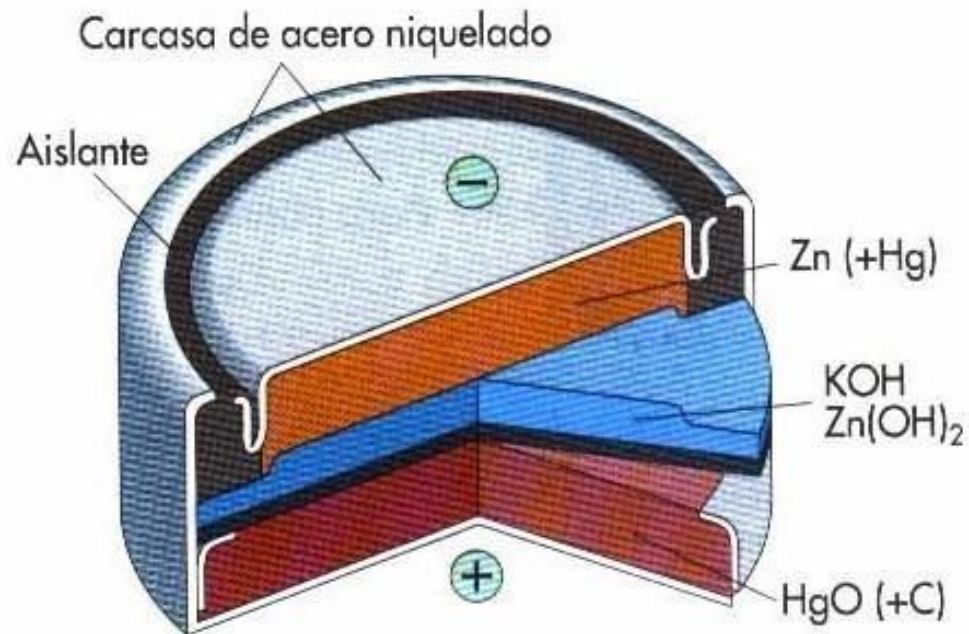
## Salina/ seca



## Alcalina



## De mercuri (botó)



(Imágenes cedidas por © Grupo ANAYA. S.A. Química 2º Bachillerato)

# Electròlisi

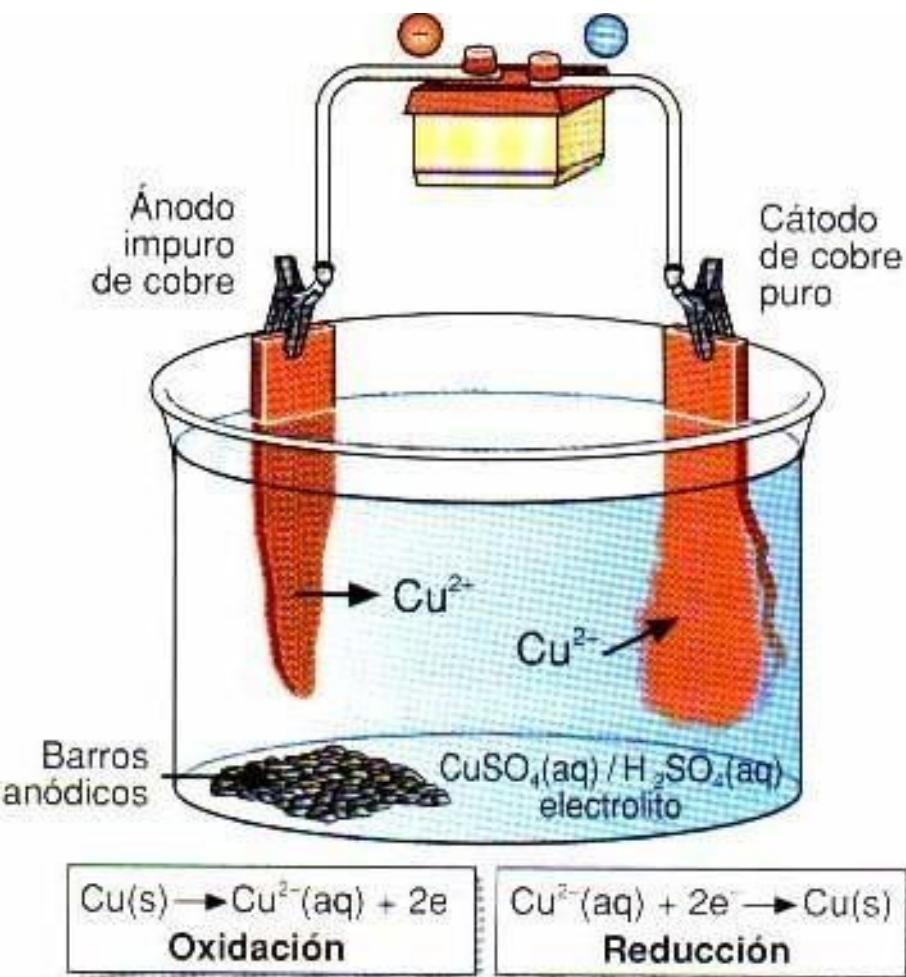
- Quan la reacció redox no és espontània en un sentit, podrà tenir lloc si des de l'exterior se subministren els electrons.
- En l'exercici D anterior en el que l'electrode de Magnesi feia d'ànode i s'oxidava front al de plata que feia de càtode formant una pila de f.e.m = 3,17 V, es pot forçar la formació de Mg(s) (reducció) si des de l'exterior se subministren los 3,17 V que es necessiten. (per exemple usant una pila que proporcioni un voltatge més gran).

# Aplicacions de l'electròlisi.

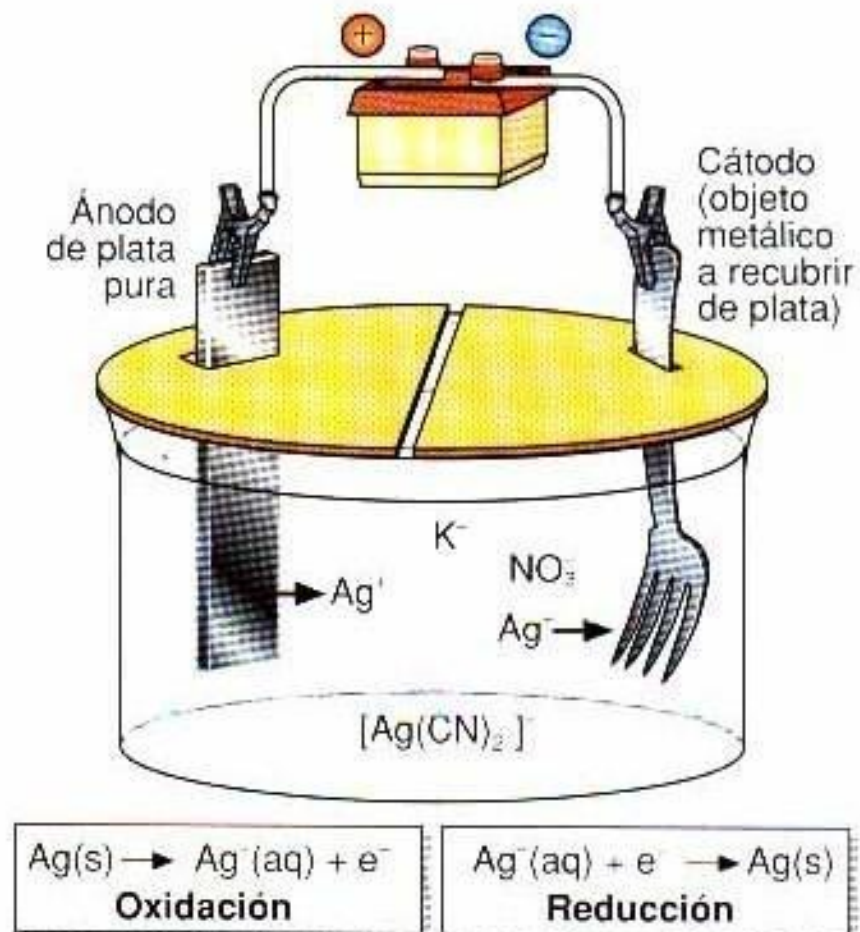
- S'utilitza industrialment per tal d'obtenir metalls a partir de les sals d'aquests metalls utilitzant l'electricitat com a font d'energia.
- S'anomena galvanoplàstia al procés de recobrir un objecte metàl·lic amb una capa fina d'un altre metall:
- Exemple:  $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$  (Zincat)  
(en aquest cas els electrons els subministra el corrent elèctric)

# Aplicacions de l'electròlisi.

## Electrorrefinat del Cu.



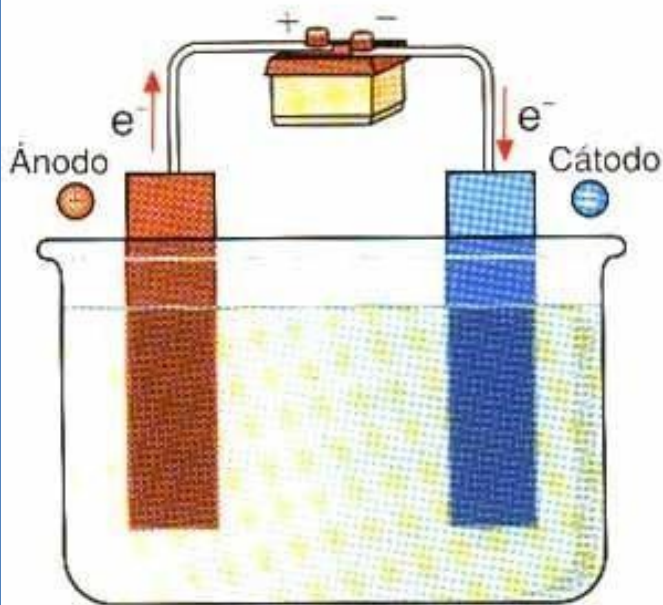
## Electrodeposició d' Ag.





# Comparació de la polaritat dels electrodes en piles i electròlisi.

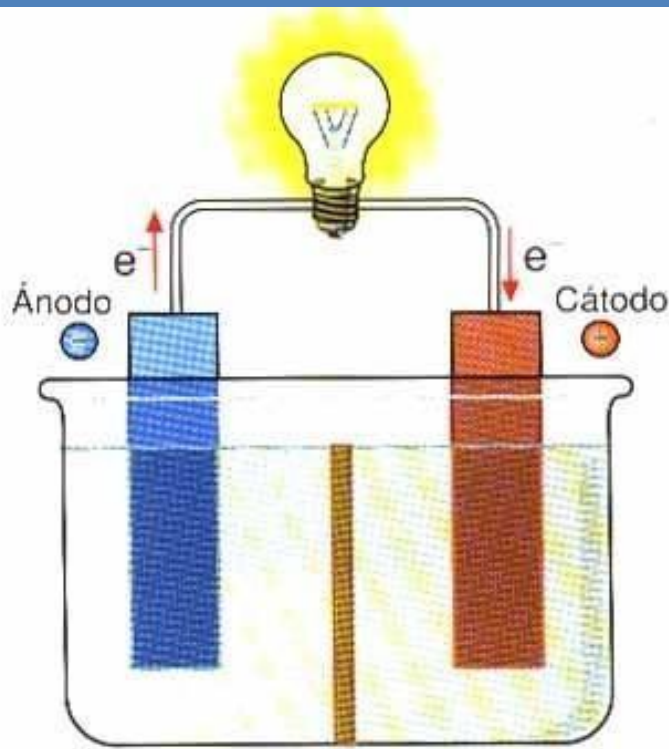
© ECIR. Química 2º Bachillerato



(B)

Cuba electrolítica

| Ànodo     | Cátodo    |
|-----------|-----------|
| +         | -         |
| Salida    | Entrada   |
| oxidación | reducción |



(A)

Pila electroquímica

| Ànodo     | Cátodo    |
|-----------|-----------|
| -         | +         |
| Salida    | Entrada   |
| oxidación | reducción |

| Signo                    |
|--------------------------|
| Movimiento de electrones |
| Semirreacción            |

# Electròlisi. Lleis de Faraday.

- **1ª Llei de Faraday:** La massa de la substància dipositada o alliberada en un electrode durant l'electròlisi és proporcional a la quantitat de corrent elèctric que hi circula (Q).

$$Q = I \cdot t$$

$$1 \text{ mol } e^- = 1F = 96.500C$$

# Electròlisi. Lleis de Faraday.

- **2a Llei de Faraday:** La massa de la substància que es redueix o s'oxida en un elèctrode per a una quantitat determinada de corrent està determinada per la relació estequiomètrica entre la substància i el nombre d'electrons de la semireacció considerada.



**Exemple:** Es realitza l'electròlisi d'una dissolució de triclorur de ferro, fent passar una corrent de 10 A per un període de 3 hores. Calcula la quantitat de ferro dipositat en el càtode.

---

- El triclorur en dissolució estarà dissociat:



- La reducció serà:  $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$

$$m \text{ (g)} = 20,82 \text{ g}$$

**Exercici F:** Un corrent de 4 ampers

circula 1 hora i 10 minuts a través de dues cel·les electrolítiques que contenen, respectivament, sulfat de coure (II) i clorur d'alumini, **a)** Escriu les reaccions que es produeixen en el càtode d'ambdues ambas cel·les electrolítiques.

**b)** Calculeu els grams de coure i alumini metàl·lics que s'hauran dipositat. Dades: Masses atòmiques: Cu = 63,5 i Al = 27,0. Constant de Faraday :  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{eq}^{-1}$



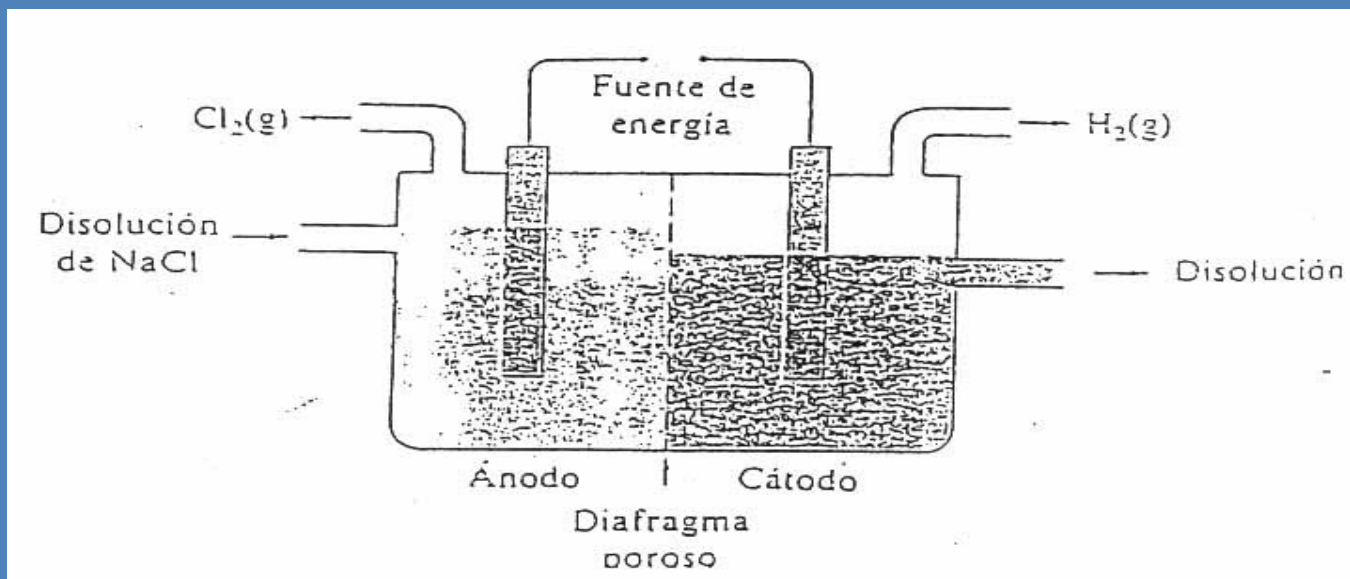
b)  $m(\text{Cu}) = 5,53 \text{ g}$

$m(\text{Al}) = 1,57 \text{ g}$

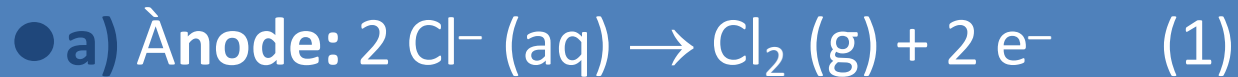
## Exercici F: La figura adjunta representa

una cel·la per a l'obtenció de clor mitjançant electròlisi.

Contesteu les següents qüestions: **a)** Escriviu les reaccions que tenen lloc a l'ànode i al càtode. **b)** Assenyaleu quina és la d'oxidació i quina la de reducció. **c)** La dissolució inicial de clorur sòdic té un  $\text{pH} = 7$ . Es produeix modificació del pH en el procés de l'electròlisi? Per què? **d)** ¿Per què s'obté hidrogen en lloc de sodi metàl·lic?



## Solució:



● **b) Oxidació: ànode (1). Reducció: càtode (2).**

● **c)** A l'anar disminuint  $[\text{H}^+]$ , el pH va augmentant ja que els  $\text{OH}^-$  traspassen el diafragma porós per tal de compensar la pèrdua de  $\text{Cl}^-$ .

● **d)** Perquè el potencial de reducció de l' $\text{H}_2$  és més gran que el del Na. i es necessita menys voltatge per tal que es produeixi la electròlisi.

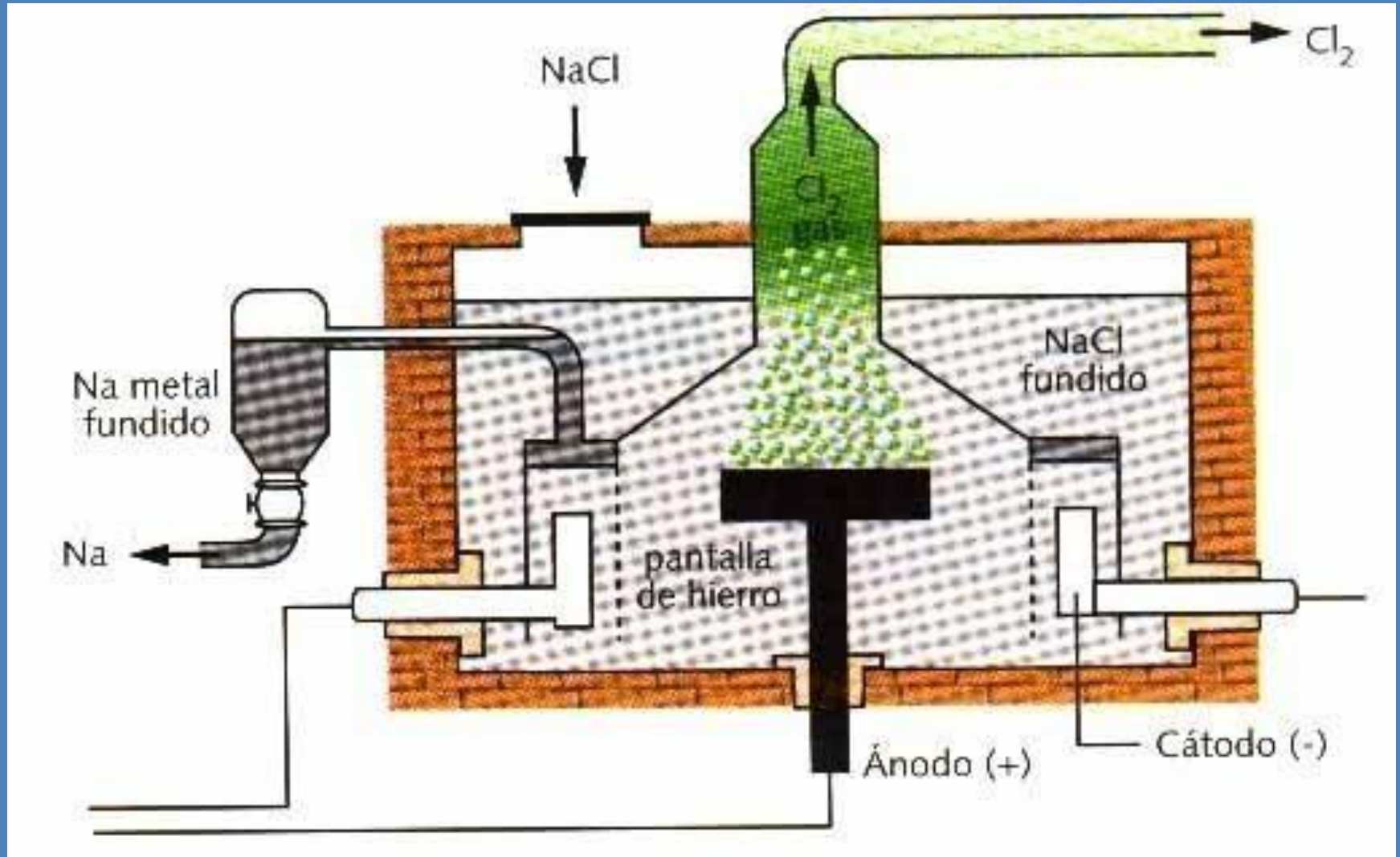
El de l' $\text{H}_2$  [ $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$ ] és 0,0 V, mentre que el del Na

[ $\text{Na}^+ (\text{aq}) + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Na} (\text{s})$ ] és negatiu (el Na, al ser un metall alcalí és molt fàcilment oxidable).

# Electròlisi del NaCl

- La reacció  $2 \text{ Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ NaCl}$  és una reacció espontània ja que  $E(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) > E(\text{Na}^+/\text{Na})$
- I lògicament, la reacció contrària serà no espontània:  $2 \text{ NaCl} \rightarrow 2 \text{ Na} + \text{Cl}_2$
- **Red. (càtode):**  $2 \text{ Na}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{ Na (s)}$  **Oxid. (ànode):**  $2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$
- $E_{\text{pila}} = E_{\text{càtode}} - E_{\text{ànode}} = -2'71 \text{ V} - 1'36 \text{ V} = -4'07 \text{ V}$
- El valor negatiu de  $E_{\text{pila}}$  reafirma que la reacció no és espontània. Però subministrant un voltatge superior a 4'07 V es podrà descomposar el NaCl en els seus elements: Na i  $\text{Cl}_2$

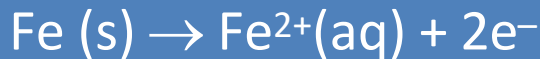
# Electrólisis del NaCl



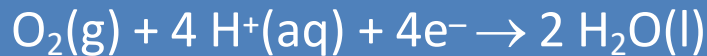
# Corrosió.

- Un problema molt important és la corrosió dels metalls; per exemple, el ferro:

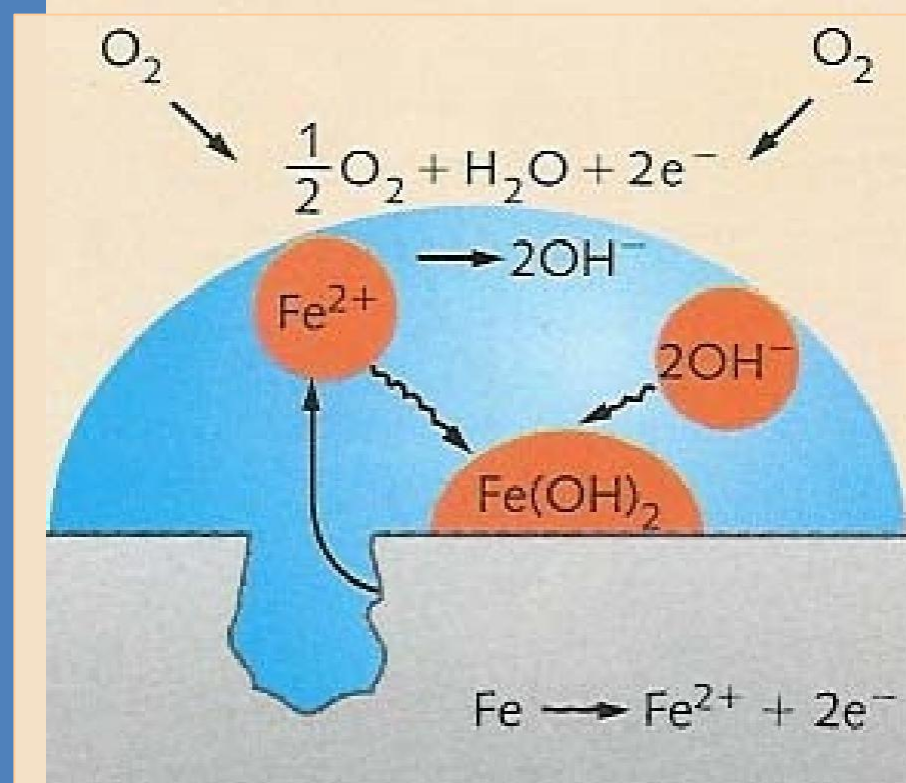
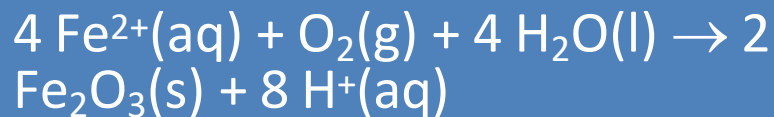
- **Oxid. (ànode):**



- **Red. (càtode):**



- En una segona fase el  $\text{Fe}^{2+}$  s'oxida a  $\text{Fe}^{3+}$  :



*Gota d'aigua oxidant una superfície de ferro.*

© Ed. Santillana. Química 2º



# Protecció catòdica.

- Serveix per a prevenir la corrosió.
- Consisteix en soldar la tuberia de ferro a un ànode de Mg que forma una pila amb el Fe i impedeix que aquest s'oxidi, ja que el que s'oxida és el Mg.

