

## TEMA 57

---

Conceptes d'Oxidació i Reducció.

Reaccions Redox.

Piles i Electròlisi.

Corrosió i formes d'evitar-la.

Metal·lúrgia i Siderúrgia.

---

### 57.1 Conceptes d'oxidació i reducció

### 57.2 Concepte de mitja reacció

### 57.3 Les cel·les galvàniques

57.3.1 Tipus d'elèctrode

57.3.2 Potencial estàndard de cel·la i de mitja cel·la

### 57.4 Equació de Nernst

57.4.1 Significat de G

57.4.2 Efecte de les concentracions

57.4.3 Titulacions redox

### 57.5 Piles

57.5.1 Pila de Carbó-Zinc o pila seca

57.5.2 Pila seca alcalina

57.5.3 Piles de d'òxid de plata (Zn/Ag<sub>2</sub>O)

57.5.4 Piles de Liti

57.5.5 Cel·les de combustible

57.5.7 Acumulador de Plom

57.5.8 Piles de Níquel-Cadmi

57.5.9 Piles NiMH

57.5.10 Piles de Li-ió

### 57.6 Corrosió

57.6.1 Corrosió del Fe

57.6.2 Prevenció de la corrosió

### 57.7 Electròlisi

57.7.1 Electròlisi de NaCl en solució aquosa

57.7.2 Electròlisi de sals foses: Obtenció de Na i Mg

57.7.3. Electrorefinat del Cu

57.7.4 Obtenció de l'alumini

57.7.5 Galvanoplàstia

## 57

**Conceptes d'Oxidació i Reducció. Reaccions Redox. Piles i Electròlisi. Corrosió i formes d'evitar-la. Metal·lúrgia i Siderúrgia.****57.1 Conceptes d'oxidació i reducció**

Antigament s'anomenava oxidació a la unió d'una substància amb l'oxigen; la reducció significava la pèrdua d'oxigen. Avui dia diem que un àtom s'oxida quan cedeixen electrons i es redueixen quan en donen. S'anomena agent oxidant a la substància capaç de provocar una oxidació, és a dir, d'absorbir electrons. S'anomena agent reductor a una substància capaç de produir una reducció, és a dir, de cedir electrons.

Són bons agents oxidants els halògens:  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ; l'oxigen  $O_2$ ; oxoanions:  $NO_3^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ , ...

Són bons agents reductors els metalls alcalins i alcalinoterris: Li, Na, ..., Mg, Ca, ...; els metalls de transició: Zn, Fe, Sn, ...; oxoanions:  $C_2O_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ , ...; no metalls:  $H_2$ , C, ...

A cada àtom se'l pot caracteritzar per un determinat estat de càrrega, que resulta ser real en els compostos iònics i més o menys fictici en els covalents. El nombre que indica aquest estat de càrrega se l'anomena nombre d'oxidació. El nombre d'oxidació es dedueix a partir de la fórmula empírica del compost i no depèn de l'estructura o tipus d'enllaç.

Per assignar el nombre d'oxidació a un àtom de qualsevol molècula es segueixen les següents regles:

1. El nombre d'oxidació d'un element en qualsevol estat allotròpic en estat lliure és zero. Exemple: Fe,  $Cl_2$ , etc.
2. En els ions monoatòmics el nombre d'oxidació coincideix amb la càrrega real.
3. El nombre d'oxidació de l'hidrogen en tots els compostos no iònics és +1. Exemple: HCl,  $H_2O$ ,  $NH_3$ , ... El nombre d'oxidació en els hidrurs metàl·lics, que són compostos iònics, és -1. Exemple: NaH,  $CaH_2$ , ...
4. El nombre d'oxidació de l'oxigen és -2, llevat dels compostos com per exemple  $H_2O_2$  que contenen  $O_2^{2-}$ , en els que és -1. Una altra excepció és el  $OF_2$ , en el que el nombre d'oxidació és -2.
5. En els compostos no metalls en els que no intervingui ni l'oxigen ni l'hidrogen, l'element que està més cap a munt i més cap a la dreta de la taula periòdica, té nombre d'oxidació negatiu, i se li assigna el que presenta més freqüentment. Per exemple el  $CCl_4$ , el Clor té nombre d'oxidació -1 i el carboni per tant +4.
6. La suma algebraica dels nombres d'oxidació de tots els àtoms d'una espècie química poliatòmica ha de ser igual a la càrrega neta de l'espècie en qüestió.

En base al concepte de nombre d'oxidació, es pot definir una reacció d'oxidació-reducció, com aquella reacció en la que té lloc un canvi en el nombre d'oxidació d'alguns dels àtoms de les substàncies que intervenen en la reacció.

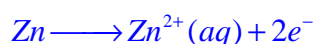
### 57.2 Concepte de mitja reacció

Una característica important de les reaccions redox és que es puguin dur a terme estant els reactius separats per un espai i units només per una connexió elèctrica. Considerem primer una cel·la galvànica anomenada pila Daniell que implica la reacció entre el zinc metàl·lic i l'ió cúpric:



La cel·la consisteix en dos gots: en un hi ha una solució de  $\text{Cu}^{2+}$  en contacte amb una làmina de Cu; a l'altre got hi ha una solució de  $\text{Zn}^{2+}$  en contacte amb una làmina de Zn. Es connecta els dos gots amb un pont salí amb  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o  $\text{KCl}$ . Si es connecten les dues làmines a un amperímetre, s'observa pas de corrent i els electrons es mouen des de la làmina de zinc fins a la de coure. La làmina de zinc es dissol a poc a poc i sobre la làmina de coure es diposita coure.

Anem a escriure que passa a cada got. En el got corresponent al zinc està tenint lloc la reacció:

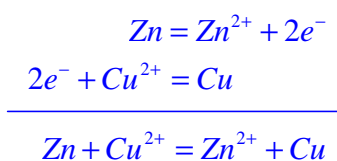


De la làmina de zinc surten electrons cap a la làmina de coure. En el got del coure:



El coure es diposita a la làmina de coure. Queda clar doncs el paper que juga el pont salí: impedir acumulacions de càrrega, tant positiva com negativa, a tots dos gots.

Per tant, sembla molt natural doncs que la reacció complerta d'oxidació-reducció es separi en dues mitges reaccions:



On la primera reacció és una oxidació i la segona una reducció. Moltes altres reaccions redox es podrien dur a terme d'aquesta manera, com a mínim conceptualment. Separar les reaccions en mitges reaccions en facilita el balanceig i la comparació de la força dels diversos agents oxidants i reductors.

### 57.3 Les cel·les galvàniques

Anem a veure com es poden comparar les forces dels reactius oxidants i reductors. Primer, però, veurem dos tipus més d'elèctrode.

#### 57.3.1 Tipus d'elèctrodes

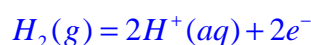
Fins ara hem vist cel·les galvàniques en les que els elèctrodes prenen part en la reacció, és a dir, són "actius". Se'ls anomena elèctrodes metall-io metàl·lic.

També són comuns els elèctrodes inerts que no pateixen cap canvi quan succeeixen les reaccions químiques. Se'ls anomena elèctrodes redox. Com a exemple suposem una cel·la en la que hi ha dos gots, un amb  $\text{Cu}^{2+}$  en contacte amb una làmina de coure, i a una altra dissolució de  $\text{Fe}^{3+}$  en contacte amb un elèctrode de platí. Quan la cel·la funciona, té lloc la següent reacció:

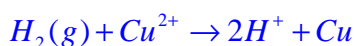


A l'elèctrode de platí, el  $\text{Fe}^{3+}$  es redueix a  $\text{Fe}^{2+}$  però l'elèctrode de platí queda inalterat. Un altre material que també es fa servir com a elèctrode inert és el carboni.

Hi ha un tercer tipus comú d'elèctrode, anomenat elèctrode de gas. L'elèctrode de gas hidrogen és un tros de platí amb la seva superfície saturada amb gas hidrogen a la pressió d'una atmosfera. A la superfície de l'elèctrode hi pot tenir lloc la reacció següent:



Depenent de la cel·la, la reacció pot tenir lloc cap a la dreta o cap a l'esquerra. El platí, però sempre queda inalterat. Per augmentar la velocitat de la reacció, s'acostuma a utilitzar platí finament dividit. Si fem una cel·la amb aquest tipus d'elèctrode i amb un got de  $\text{Cu}^{2+}$  amb la làmina de coure, s'observa la reacció:



El  $\text{Cu}^{2+}$  es diposita sobre la làmina de coure.

#### 57.3.2 Potencial estàndard de cel·la i de mitja cel·la

El voltatge proporcionat per una cel·la depèn de les substàncies químiques i de les seves concentracions.

A la cel·la formada per mitges cel·les de Zn i Cu, a temperatura constant, el voltatge de la cel·la depèn del cocient de les concentracions dels ions de zinc i coure. Si la temperatura és de  $25^\circ\text{C}$  i les concentracions són iguals, aleshores s'observa un voltatge de 1.10V. Si s'augmenta la concentració de l'ió  $\text{Zn}^{2+}$  o si es disminueix la concentració de  $\text{Cu}^{2+}$  el voltatge disminueix.

Si substituïm la mitja cel·la de coure per una altra formada per nitrat de plata en contacte amb un elèctrode de plata, aleshores, quan les concentracions dels ions són

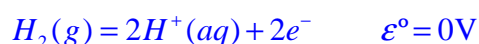
iguals, el voltatge és de 1.56V, significativament més gran. El voltatge també depèn de la temperatura i del cocient de les concentracions.

Per facilitar la comparació de diferents cel·les galvàniques, cadascuna ha de ser caracteritzada per un voltatge mesurat sota un cert conjunt de condicions estàndards: dissolucions 1M, pressió 1 atmosfera, forma més estable a 25°C. Al voltatge mesurat en aquestes condicions se l'anomena potencial estàndard de la cel·la i es representa amb el símbol  $\Delta\epsilon^\circ$ . Si una reacció té lloc espontàniament d'esquerra a dreta, aleshores a  $\Delta\epsilon^\circ$  se li dona signe positiu i si la reacció és espontània en la direcció contrària, aleshores  $\Delta\epsilon^\circ$  se li dona signe negatiu:



$\Delta\epsilon^\circ$  és una mesura de la força del Zn com a reductor i la força de l'ió cúpric com a oxidant.

Per poder comparar les forces relatives de diferents agents oxidants i reductors aniria bé disposar dels potencials estàndards de mitja cel·la. Podem considerar que  $\Delta\epsilon^\circ$  és una suma de dos potencials de mitja cel·la corresponents a cada mitja reacció. Donat que una cel·la sempre té dues mitges cel·les, els potencials absoluts d'una mitja cel·la no es pot mesurar, però el que si es pot fer és assignar arbitràriament a una determinada cel·la un potencial 0, és a dir, prendre una determinada mitja cel·la com a referència en la mesura dels potencials de mitja cel·la. S'assigna potencial zero a mitja reacció corresponent al gas hidrògen-íon hidrogen:



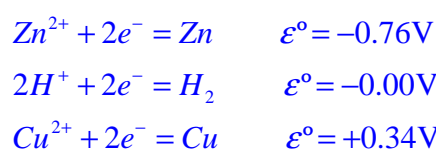
Per assignar el potencial a les altres mitges reaccions, es segueix el següent criteri. Primer es mesura el voltatge estàndard d'una mitja cel·la amb la mitja cel·la d'hidrogen. Per exemple:



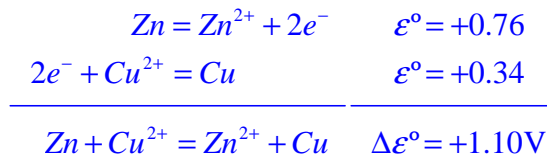
Un altre exemple és:



Prenem la convenció de tabular totes les mitges reaccions com a reduccions i escriurem el potencial de mitja cel·la com a positiu quan la reacció és espontània com a reducció, i negativa si és espontània en la direcció inversa, és a dir, com a oxidació. Per tant escriurem:



A la cel·la de Zn i Cu:



on el signe del Zn s'ha invertit, perquè hem escrit la reacció a l'inrevés.

Per tant, resumint, els criteris són:

1. A l'elèctrode estàndard de l'hidrogen se li assigna un potencial de 0 volts.
2. Quan totes les mitges reaccions estan escrites com: Oxidant +  $ne^-$  = reductor, a les reaccions que es produeixen cap a la dreta amb més força que el  $H^+$ ,  $H_2$  se li assigna voltatge positiu. A la situació inversa s'assigna un voltatge negatiu.
3. El potencial és una mesura quantitativa de la tendència a que la mitja reacció es produeixi d'esquerra a dreta.
4. Si s'inverteix la direcció en què està escrita una mitja reacció, s'inverteix el signe del potencial de la mitja cel·la. Si la reacció es multiplica per un nombre, el potencial no canvia.

## 57.4 Equació de Nernst

### 57.4.1 Significat de G

En general, quan una cel·la galvànica està en funcionament, efectua dos tipus de treball. Podem dir que efectua un treball útil  $W_{\text{util}} = V \cdot I \cdot \Delta t = V \Delta q$ , i un treball degut a la creació o desaparició de gasos:  $W_g = P_0 \Delta V$  ( $U = Q - W$ ). Per tant tenim que el treball total efectuat pel sistema:

$$W = W_{\text{util}} + P_0 \Delta V \quad W_{\text{util}} = W - P_0 \Delta V$$

Podem intentar calcular aquest treball en funció de les funcions d'estat termodinàmiques. La segona llei de la termodinàmica ens diu que si tenim el nostre sistema en contacte amb una font tèrmica i de pressió a la temperatura  $T_0$  i la pressió  $P_0$ :

$$\Delta S(\text{sistema}) + \Delta S_0(\text{voltants}) \geq 0 \quad \Delta S - \frac{\Delta Q}{T_0} \geq 0 \quad \Delta Q - T_0 \Delta S \leq 0$$

$$\Delta U + W - T_0 \Delta S \leq 0 \quad \Delta U + W_{\text{util}} + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S \leq 0$$

$$W_{\text{util}} \leq -(\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V)$$

Suposem ara que la temperatura del sistema  $T$ , coincideix amb  $T_0$  al començament i al final del procés, i que la pressió  $P$  del sistema coincideix amb la pressió  $P_0$  al començament i al final del sistema. Aleshores podem escriure:

$$W_{\text{util}} \leq -\Delta(U - TS + PV) = -\Delta G \quad W_{\text{util}} \leq -\Delta G$$

Com que considerem una reacció reversible, finalment obtenim que:

$$W_{util} = -\Delta G$$

### 57.4.2 Efecte de les concentracions

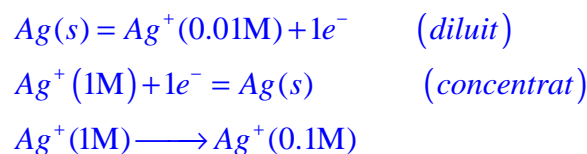
El treball fet pel sistema es pot escriure en termes del potencial i de la quantitat de càrrega transferida:

$$W_{electric} = n \cdot F \cdot \Delta \mathcal{E} = -\Delta G$$

on  $n$  és el nombre de mols d'electrons transferits i  $F$  és la càrrega d'un mol d'electrons  $F=96500C$ . Recordant com podíem escriure la variació de  $G$ , arribem a:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ nF \Delta \mathcal{E} &= nF \Delta \mathcal{E}^\circ - RT \ln Q \\ \Delta \mathcal{E} &= \Delta \mathcal{E}^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \log Q \\ \Delta \mathcal{E} &= \Delta \mathcal{E}^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q \quad T = 298K\end{aligned}$$

Aquesta és l'anomenada equació de Nernst. Anem a treure'n unes quantes conseqüències. Si fem una cel·la amb dos gots idèntics, per exemple amb ions plata  $Ag^+$  en contacte amb una làmina de  $Ag$ , aleshores  $\Delta \mathcal{E}^\circ=0$ . Però si les concentracions dels ions són diferents per exemple 1M i 0.1M,  $\Delta \mathcal{E}$  no és zero. Si volem  $\Delta \mathcal{E}>0$  haurem de tenir  $Q<1$ , per tant, la reacció succeirà en la direcció que tendeixi a igualar la concentració de les dues dissolucions:



Com que en aquesta reacció es transfereix 1 electró, tindrem:

$$\Delta \mathcal{E} = 0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{0.01}{1} = 0,12V$$

A partir de l'equació de Nerst, és possible calcular la constant d'equilibri de reaccions redox. A l'equilibri  $\Delta \mathcal{E}=0$ , per tant:

$$\begin{aligned}0 &= \Delta \mathcal{E}^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q \\ Q &= \exp \left[ \frac{n \Delta \mathcal{E}^\circ}{0.0592} \right]\end{aligned}$$

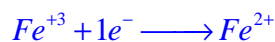
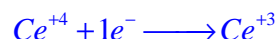
**57.4.3 Titulacions redox**

Suposem que tenim una solució desconeguda amb  $Fe^{2+}$ . Si afegim ió cèric  $Ce^{+4}$  ocorre la següent reacció:



Aleshores es fa el següent. La dissolució d'ió  $Fe^{2+}$  s'utilitza com a mitja cel·la afegint-hi un elèctrode de platí, d'una cel·la galvànica amb un elèctrode normal d'hidrogen. Com que el voltatge de la cel·la estàndard d'hidrogen és zero el voltatge que es mesuri correspondrà a la mitja cel·la de la solució desconeguda.

El potencial de reducció de la mitja cel·la pot ser degut a dues possibles reaccions:



Com que la reacció que té lloc durant la titulació arriba a l'equilibri immediatament, necessàriament el potencial de reducció de les dues reaccions ha de ser idèntic. Per tant podem considerar que tenim una mitja cel·la de  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  o de  $Ce^{+4}/Ce^{+3}$ .

Durant la titulació, podem dir, doncs que el potencial vindrà donat per:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Fe}^0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

i aquest voltatge és el que indicarà el voltímetre. El voltatge inicial serà alt, donat que inicialment  $[Fe^{3+}]$  és pràcticament zero. Quan s'ha titulat la meitat del  $Fe^{2+}$   $\varepsilon = \varepsilon_{Fe}^0$ .

Anem a veure que passa en punt d'equivalència i anem a calcular-ne el potencial. Si estem en el punt d'equivalència, necessàriament les concentracions s'han d'igualar:

$$[Ce^{+3}] = [Fe^{3+}]$$

$$[Ce^{+4}] = [Fe^{+2}]$$

Utilitzant aquestes igualtats, aleshores el potencial de reducció de la cel·la:

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon = \varepsilon_{Fe}^0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \\ \varepsilon = \varepsilon_{Ce}^0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \end{array} \right\} 2\varepsilon = (\varepsilon_{Fe}^0 + \varepsilon_{Ce}^0) - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$\varepsilon_{pe} = \frac{1}{2} (\varepsilon_{Fe}^0 + \varepsilon_{Ce}^0) - \frac{0,059}{1} \log 1$$

$$\varepsilon_{pe} = \frac{1}{2} (\varepsilon_{Fe}^0 + \varepsilon_{Ce}^0)$$



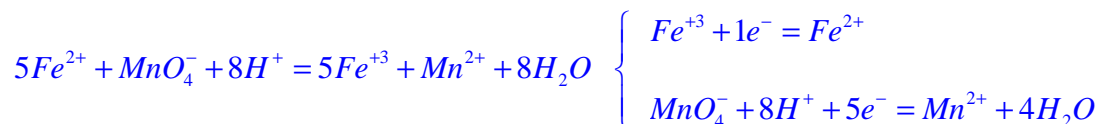
Per tant, el potencial en el punt d'equivalència és la mitjana de tots dos potencials. Quan en passem del punt d'equivalència aleshores és convenient escriure el potencial en termes de les concentracions dels ions de Ceri.

Per a localitzar bé el punt d'equivalència és convenient que la diferència de voltatge entre la meitat de la titulació i el final sigui el més gran possible. Aquest voltatge be donat per:

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_{Fe}^0 + \varepsilon_{Ce}^0) - \varepsilon_{Fe}^0 = \frac{1}{2}(\varepsilon_{Ce}^0 - \varepsilon_{Fe}^0) = \frac{\Delta\varepsilon^0}{2}$$

Fixem-nos en el significat de  $\Delta\varepsilon^0$ , és el potencial estàndard de la reacció de titulació. A partir d'aquest potencial es pot calcular la constant d'equilibri, que prendrà un valor molt elevat:  $10^{\Delta\varepsilon^0/0.059}$ .

Anem a veure que passa ara si el nombre d'electrons en les dues semireaccions és diferent. Suposem ara que fem la mateixa titulació amb permanganat:



En el punt d'equivalència tindrem:

$$[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-] \quad [Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}]$$

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon = \varepsilon_{Fe}^0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \\ \varepsilon = \varepsilon_{Mn}^0 - \frac{0,059}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8} \end{array} \right\} 6\varepsilon = (\varepsilon_{Fe}^0 + 5\varepsilon_{Mn}^0) - 0,059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

$$\varepsilon_{pe} = \frac{1}{6}(\varepsilon_{Fe}^0 + 5\varepsilon_{Mn}^0) + \frac{0,059}{6} \log [H^+]^8$$

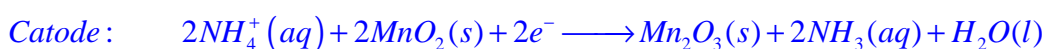
Fixem-nos que en aquest cas s'obté una expressió més complicada.

**57.5 Piles**

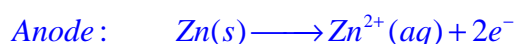
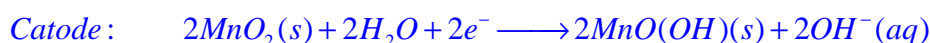
A les piles, s'anomena pol positiu al càtode i pol negatiu a l'ànode. A l'ànode (-) i té lloc l'oxidació i al càtode (+) i té lloc la reducció.

**57.5.1 Pila de Carbó-Zinc o pila seca**

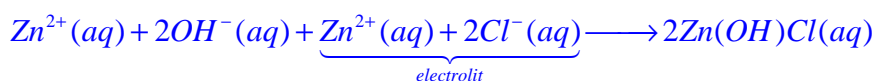
La pila seca consta d'un ànode de Zinc que actua també com a recipient d'una pasta electrolítica de  $MnO_2$ ,  $NH_4Cl$  i grafit. Altres dissenys substitueixen el  $NH_4Cl$  per  $ZnCl_2$ . El grafit ajuda a fer la barreja més conductora. Al mig hi ha el càtode, que és una barra inert de grafit. Les reaccions que tenen lloc quan s'utilitza  $NH_4Cl$  són:



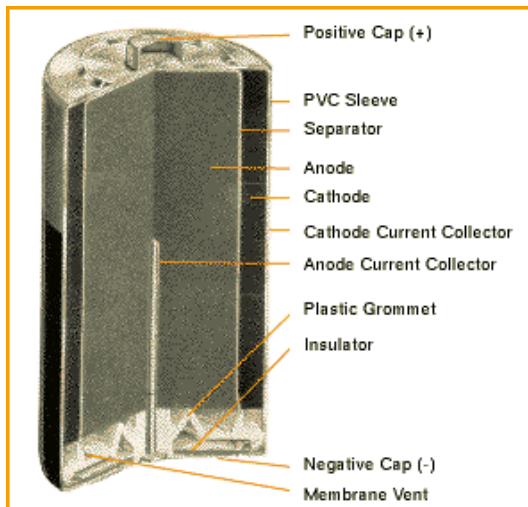
El  $Zn^{2+}$  reacciona amb l'amoníac, formant un complex  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ . Si l'electròlit conté  $ZnCl_2$  aleshores:



El  $Zn^{2+}$  reacciona amb  $OH^-$  i el  $ZnCl_2$  de l'electròlit per donar:



Només una fracció del material catòdic, el que està a prop de l'elèctrode, és electroquímicament actiu a causa de la limitada mobilitat de les substàncies químiques de la cel·la. A conseqüència d'aquest fet, si a la pila se li demana molta corrent, patirà una davallada del voltatge i de la corrent màxima que pot subministrar. Si després es deixa reposar la pila, es dona temps a que es produeixi la difusió dels ions acumulats en el càtode i l'ànode, i la pila restableix part de la capacitat perduda. Aquestes piles no es poden recarregar. Donen un voltatge de 1.5V.

**57.5.2 Pila seca alcalina**

La geometria de la pila alcalina correspon al dibuix. La part exterior de la pila és feta d'acer amb un recubriment de Niquel. Serveix de contenidor i actua com a col·lector de càrregues, doncs està en contacte amb el càtode.

El càtode és  $MnO_2$  pulveritzat, obtingut sinteticament a través d'un procés electrolític. D'aquesta manera s'obté un grau de puresa molt elevat. El  $MnO_2$  es barreja amb grafit per millorar la conductivitat.

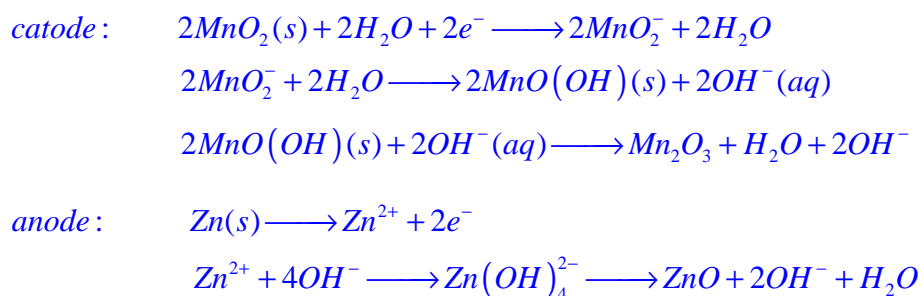
A continuació hi ha un material porós que actua com a separador dels elèctrodes. Dins el separador hi ha l'ànode.

L'ànode està fet de Zinc pulveritzat. L'increment d'àrea que suposa el pulveritzat augmenta la capacitat de la pila i disminueix la resistència interna. La uniformitat en la grandària dels grans assegura el contacte partícula-partícula dins l'ànode i disminueix la resistència. L'ànode conté un col·lector fet de llautó ( $Zn+Cu$ ) recobert amb llauna (acer estanyat).

L'electròlit consisteix en una dissolució aquosa concentrada de  $K(OH)$  que també conté  $ZnO$  per retardar la corrosió del  $Zn$ . Aquest electròlit assegura una alta mobilitat i un punt de congelació més baix.

A la part inferior hi ha un disc de plàstic que absorbeix l'excés de pressió que es pot produir quan hi ha una demanda excessiva de corrent. Tant l'ànode com el càtode contenen una solució d'hidròxid de potasi, que transporta corrent iònic dins la pila.

Les reaccions que ocorren a l'ànode i el càtode són:



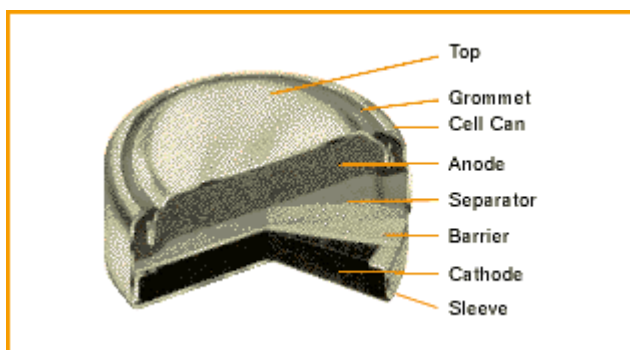
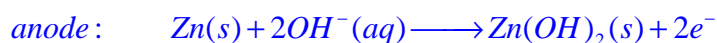
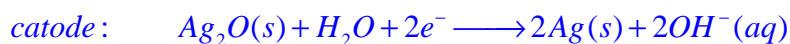
La reacció global simplificada seria, doncs:



El voltatge d'aquestes piles oscil·la entre 1.6 i 1.5 en el buit i entre 1.3 i 1.1 amb càrregues moderades. Aquestes piles poden proporcionar més corrent de forma continua i els components són més estables en el temps; mantenen una capacitat del 85% fins a més de 4 anys. Poden treballar en temperatures compreses entre  $-20^\circ C$  i  $54^\circ C$ . La quantitat d'energia disponible és de  $163Wh/kg$

### 57.5.3 Piles de d'òxid de plata (Zn/Ag<sub>2</sub>O)

Són piles botó, d'una gran densitat energètica, que es fan servir en aparells electrònics: rellotges, calculadores i càmeres fotogràfiques. Són d'un preu força elevat. Donen un voltatge típic de 1.6V en el buit i un voltatge d'entre 1.5-1.2V en càrrega. Té una corba de descàrrega plana. Les reaccions químiques que tenen lloc són:



La geometria de la pila és la que es veu al dibuix, i correspon a una pila botó.

L'ànode és d'una amalgama de zinc.

El càtode és d'òxid de plata. L'electròlit és una dissolució concentrada d'hidròxid potàssic.

### 57.5.4 Piles de Liti

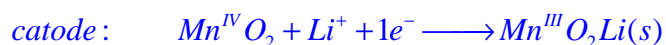
Les piles de Liti constitueixen una família de piles que utilitzen liti com a ànode, però que utilitzen diversos tipus de càtodes i electròlits. L'electròlit no conté mai aigua, doncs reacciona amb el liti amb desprendiment d'hidrogen. Anem a descriure una de les piles de Li més comunes:

**Càtode:** El càtode és MnO<sub>2</sub> tractat tèrmicament barrejat amb substàncies altament conductores. D'aquesta manera s'obté una resistència molt baixa i una estabilitat química molt elevada.

**Electròlit:** És un dissolvent orgànic on es dissol una sal de liti. Cal triar bé el dissolvent per a que la solució sigui el més estable possible.

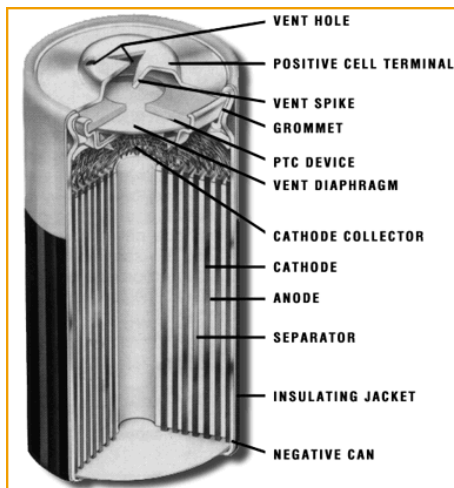
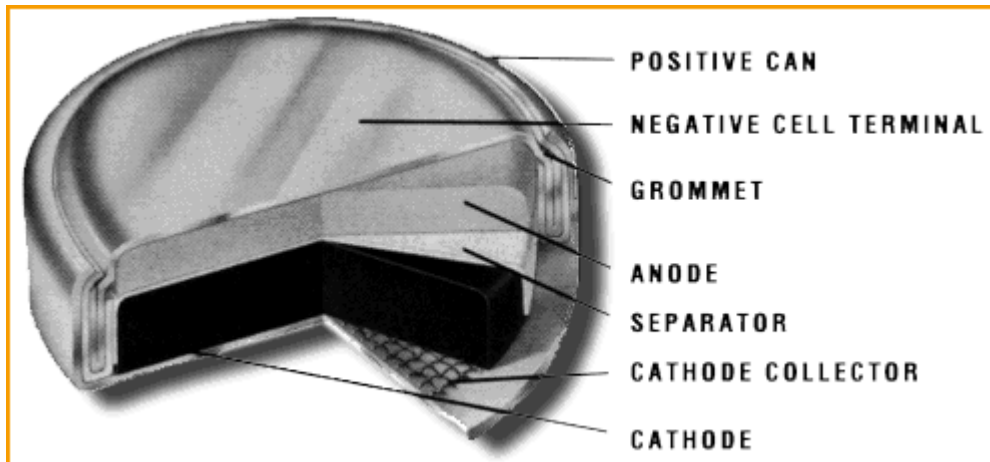
**Ànode:** És liti pur. El liti té el potencial de reducció més elevat, de -3.0V.

La reacció que té lloc és la següent:



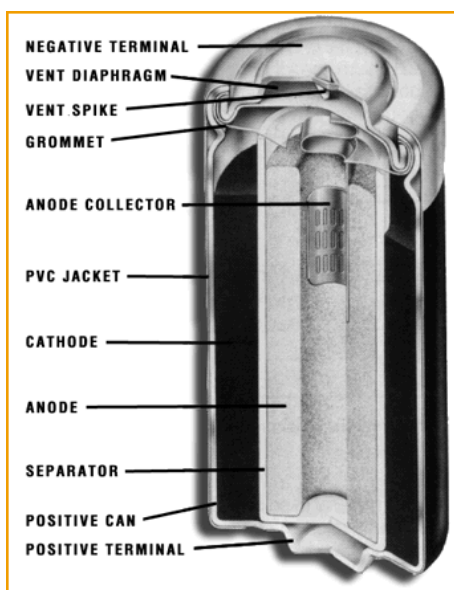
Per tant el que succeeix és que a l'ànode els ions Li<sup>+</sup> difonen cap a l'electròlit (que conté una sal de Li dissolta) travessant el separador que hi ha entre ànode i càtode. Al càtode, el manganès absorbeix un electró i passa de Mn(IV) a Mn(III). Aleshores es forma un producte sòlid, el MnO<sub>2</sub>Li.

Aquestes piles es fabriquen en diverses geometries. El voltatge nominal és de 3.0V. En circuit obert proporcionen de 3.1 a 3.3V. Una d'elles és en forma de pila botó plana. Es fan servir en rellotges, ordinadors, equipament mèdic, jocs electrònics,...



Un altre possible geometria és amb els elèctrodes enrotllats en espiral. En aquesta geometria l'ànode i el càtode estan enrotllats junts amb un separador microporós de propilè. D'aquesta manera s'obté una àrea molt gran i la capacitat de la pila és molt alta.

Aquesta mena de piles es fan servir en aplicacions que requereixen pulsos de corrent elevats (fins a 5A) o quan s'ha de treballar a temperatures molt baixes. Es fa servir en càmeres fotogràfiques i en alguns sistemes informàtics.



Finalment, hi ha un tercer tipus, anomenat tipus bobina, que maximitza la densitat energètica a costa de sacrificar el màxim corrent que pot proporcionar la pila. Els elèctrodes són gruixuts i recorda a una pila alcalina de Zn/MnO<sub>2</sub>. Aquestes piles tenen una vida molt llarga i es fan servir en sistemes informàtics.

### 57.5.5 Cel·les de combustible

Una cel·la de combustible és una cel·la electroquímica que "crema" combustible sota condicions que produeixen un potencial entre un parell d'elèctrodes. Un exemple és la cel·la d'hidrogen/oxigen.

La cel·la consta bàsicament de tres compartiments separats per elèctrodes porosos que poden ser de grafit o de níquel. Si són de grafit, utilitzen com a catalitzadors platí per l'ànode i plata pel càtode. Si són de Níquel, porten òxid de níquel en el càtode. El gas hidrogen s'introdueix en un compartiment i l'oxigen en l'altre. Els gasos difonen a través dels elèctrodes i reaccionen amb una solució electrolítica d'hidròxid de potassi concentrat. Les reaccions que tenen lloc són:



La reacció global dona  $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l)$ . Com que la cel·la opera a una temperatura prou elevada, l'aigua s'elimina en forma de vapor. Aquesta aigua es pot condensar i es pot utilitzar per veure, com s'ha fet en molts viatges tripulats a l'espai.

La cel·la de combustible és molt eficient. Un motor tèrmic no pot aprofitar més enllà del 40% de l'energia disponible. Les cel·les que s'han construït han arribat a eficiències del 75%, la qual cosa vol dir una eficiència que és el doble de la d'un motor tèrmic. Tenen també l'avantatge que es mantenen en funcionament mentre hi ha combustible. Les cel·les tenen l'inconvenient que són cares i voluminoses.

### 57.5.7 Acumulador de Plom

L'interior d'una bateria consisteix en un seguit de cel·les galvàniques connectades en sèrie. Els ànodes són de Pb i els càtodes de PbO<sub>2</sub>. L'electròlit és una solució d'àcid sulfúric en aigua. Cada cel·la proporciona 2V. Per produir la màxima quantitat de corrent possible, cada ànode i cada càtode són en realitat un cert nombre d'ànodes i càtodes connectats entre si.

Hi té lloc les següents reaccions:



La reacció global és:

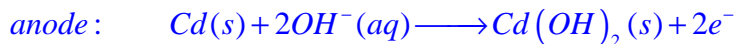
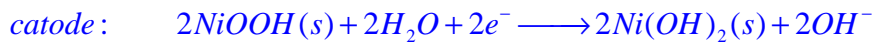


S'observa que durant el curs de la reacció es perd l'àcid sulfúric. Aquesta bateria té l'important avantatge de que és recarregable, és a dir, les reaccions que s'hi duen a terme són reversibles. Només cal aplicar un voltatge exterior superior al de la pròpia bateria i que obligui a circular el corrent en sentit contrari. D'aquesta manera es recupera l'àcid sulfúric perdut durant la reacció. En el procés de recàrrega hi apareixen agulles

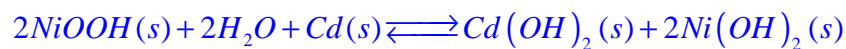
metàl·liques i sortints que a la llarga acaben produint curtcircuits. En general, però és una bateria segura, simple i de vida llarga. Té l'inconvenient de que l'elèctrode és líquid i que degut al plom té un pes elevat.

### 57.5.8 Piles de Níquel-Cadmi

Aquestes piles tenen un càtode de NiOOH, un ànode de Cd i un electròlit de K(OH). Les reaccions que tenen lloc són:

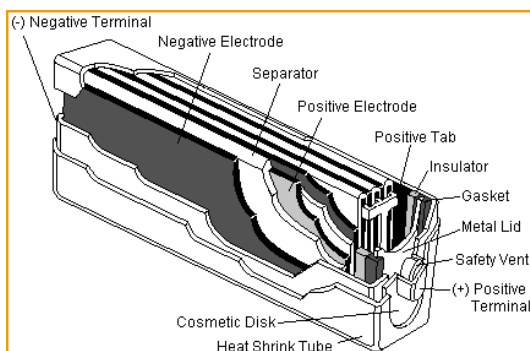


La reacció global és:

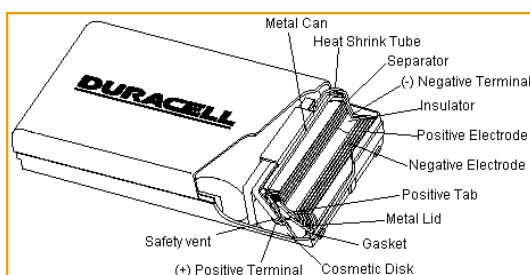
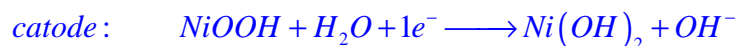


Aquestes piles també són recarregables, més de 1000 vegades. El voltatge és proper a 1.4V, la qual cosa les fa útils per a la majoria d'aplicacions. A diferència de l'acumulador de plom és una pila compacta i hermètica. Tenen l'efecte de "memòria", que suposa una pèrdua d'eficiència quan es recarrega la pila sense que s'hagi esgotat.

### 57.5.9 Piles NiMH



líquid,  $0.07\text{g/cm}^3$ . L'electròlit és KOH amb una concentració de l'ordre de 6M. Les reaccions que tenen lloc són:



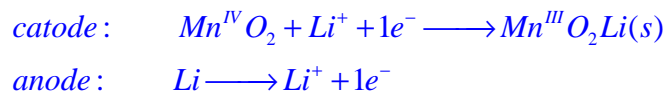
En aquestes piles l'ànode és un hidrur metàl·lic, que constitueix una font d'hidrogen reduït que es pot oxidar per donar protons. Normalment aquestes piles utilitzen com a metall el  $\text{LaNi}_5$ , que té una gran resistència a la corrosió. Aquest compost pot emmagatzemar 6 hidrogens per cel·la, és a dir,  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ . Això suposa poder emmagatzemar hidrogen amb una densitat de  $0.11\text{g/cm}^3$ , superior a la de l'hidrogen

Aquest procés s'inverteix durant la recàrrega. Aquestes piles superen en un 40% la capacitat de les piles de Níquel-Cadmi i es recarreguen més ràpid. Suporten unes 500 recàrregues i pot funcionar a temperatures més elevades. No contaminen tant com les Ni-Cd. Tenen un voltatge semblant a les de Ni-Cd. Aquestes piles es fan servir en càmeres de vídeo, telèfons mòbils, etc.



**57.5.10 Piles de Li-ió**

Aquestes piles tenen un càtode de  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , que és altament oxidant, i que exigeix electròlits que suportin oxidació per sobre de 4.5V. L'ànode és grafit amb Li intercalat a l'estructura cristal·lina:  $\text{Li}_y\text{C}_6$ . L'electròlit és una sal de Li,  $\text{LiBF}_4$  en una solució orgànica. Tenen un voltatge aproximat de 3.5V. Com es veu, és necessari separar els electrons dels ions. Això s'aconsegueix amb membranes microporoses de polietilè. La reacció que té lloc és:

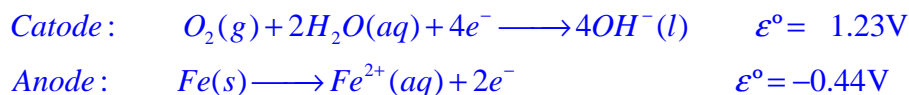


La densitat d'energia d'aquestes piles és el doble de les de Ni-Cd, i es descarreguen més a poc a poc quan no es fan servir.

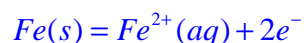
**57.6 Corrosió****57.6.1 Corrosió del Fe**

La corrosió d'un metall en un mitjà aquós té lloc mitjançant un mecanisme electroquímic. La corrosió ocorre, perquè en el metall s'estableixen zones anòdiques i zones catòdiques que donen lloc a piles galvàniques curtcircuitades.

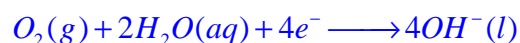
El potencial estàndard de reducció del  $\text{Fe}^{2+}$ , és inferior al de reducció de l'oxigen. Per tant el Fe pot ser oxidat pel  $\text{O}_2(\text{g})$ :



Una determinada regió del ferro on els enllaços són més febles, el Fe pot entrar en la fase aquosa en forma d'ions:



Aquesta regió és un ànode. Aquest procés no podrà continuar a no ser que es faci alguna cosa per eliminar els electrons. Com que el Fe és un bon conductor, aquests electrons poden ser transferits a altres llocs on es pugui produir una reacció de reducció. Si a la solució aquosa hi ha oxigen dissolt, aleshores:



Aquests altres llocs actuen com a càtode. Si el  $\text{pH} < 9$  l'excés d'ions  $\text{OH}^-$  desplacen l'equilibri i la reacció s'atura i no hi ha corrosió.

El  $\text{Fe}^{2+}$  que es forma a l'ànode s'oxida addicionalment a  $\text{Fe}^{3+}$  en presència d'oxigen:





Finalment, si el  $Fe^{3+}$  difon cap a la regió del càtode, la més rica en  $OH^-$ , es produeix la reacció:



i precipita l'òxid de ferro sòlid i insoluble, o rovell.

Si a l'aigua hi ha electròlits dissolts, ajuden a que no es produeixin acumulacions de càrrega que frenin les reaccions.

### 57.6.2 Prevenció de la corrosió

1. Estanyar el ferro: Aquesta opció s'utilitza en les llaunes per a begudes i aliments. L'estany, però només protegeix al ferro mentre la capa d'estany romangui intacta. Una vegada s'obre la llauna i el ferro queda exposat a l'aire, comença la corrosió, amb la col·laboració del propi estany:



Per tant, el ferro actua com a ànode i el Sn com a càtode.

2. Galvanitzar el ferro: El ferro també es pot recobrir amb una capa de Zn, però en aquest cas, el Zn s'oxida abans que el Ferro:



Per tant en aquest cas el ferro actua com a càtode i el Zn com a ànode. La protecció d'un metall convertint-lo en el càtode d'una cel·la electroquímica s'anomena protecció catòdica. El metall que s'oxida per a protegir el càtode s'anomena ànode de sacrifici. Es fan servir ànodes de sacrifici per exemple per protegir canonades de ferro subterrànies. En aquests casos es connecta a la canonada un ànode de magnesi, que està envoltat de guix, sulfat de sodi argila per a que faci bon contacte amb el terra. A la canonada aleshores l'oxigen es redueix a  $OH^-$ .

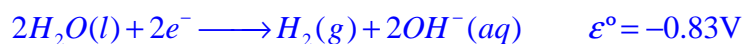
### 57.7 Electròlisi

Fins ara hem estudiat reaccions redox que succeïen espontàniament, i a partir d'algunes de les quals es podia obtenir corrent elèctric. L'electròlisi utilitza una aplicació externa de voltatge per realitzar un canvi químic. L'electròlisi és de gran importància a l'indústria, doncs permet obtenir un seguit d'elements químics molt importants: Na, Al, Cu, etc.

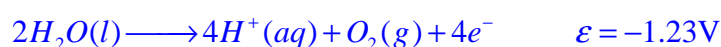
En una cuba electrolítica s'anomena ànode a on té lloc la reacció d'oxidació i càtode a on té lloc la reducció. L'ànode està connectat al pol positiu de la font externa i el càtode al negatiu.

**57.7.1 Electròlisi de NaCl en solució aquosa**

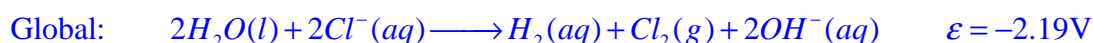
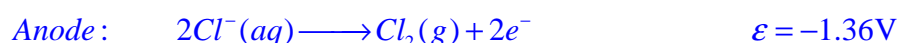
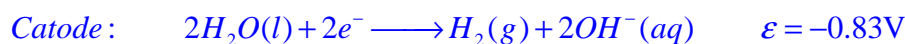
Quan tenim una solució aquosa en una cel·la electrolítica hem de considerar si és l'aigua o el solut el que s'oxidarà o el que es reduirà. L'aigua es pot oxidar (per formar  $O_2$ ) i es pot reduir (per formar  $H_2$ ). Per exemple, suposem que tenim una solució de NaCl. L'aigua es redueix més fàcilment que el Na:



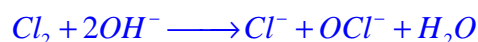
Per tant en l'electròlisi d'aigua amb sal, al càtode sempre s'hi forma hidrogen i ions  $OH^-$ . A l'ànode, les reaccions possibles són:



Aquests nombres suggereixen que és l'aigua la que s'hauria d'oxidar. Però no és això el que passa. El voltatge efectiu que es requereix per a una electròlisi és normalment superior al voltatge teòric. Aquest voltatge addicional s'anomena sobrevoltatge. Es creu que la necessitat d'un sobrevoltatge es deu a velocitats de reacció lentes en els elèctrodes (un efecte cinètic, no termodinàmic). El sobrevoltatge per a formar oxigen és prou elevat com per a que l'oxidació del clor sigui la reacció més favorable. Per tant, a no ser que la concentració de clor sigui molt baixa, el que tindrem és:

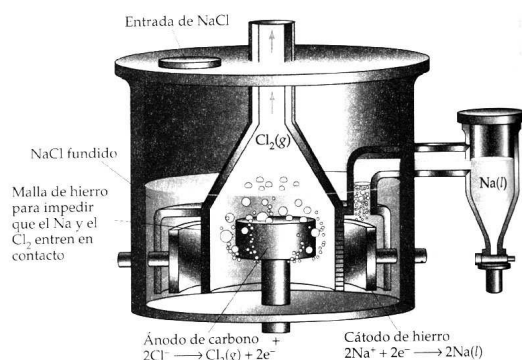


La FEM mínima necessària per dur a terme l'electròlisi és de 2.19V. Aquesta reacció s'utilitza per a l'obtenció d'hidrogen, de clor i hidròxid de Sodi. Per obtenir cada component per separat cal utilitzar una cuba electrolítica de disseny especial que no permeti la barreja dels components. Si es barreja el  $Cl_2$  i els ions  $OH^-$  aquests reaccionen i formen l'ió hipoclorit:

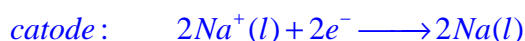
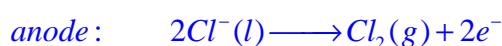


Per tant obtenim hipoclorit de sodi, és a dir, lleixiu. El lleixiu és una solució d'aproximadament el 5% en aigua d'hipoclorit de sodi.

### 57.7.2 Electròlisi de sals foses: Obtenció de Na i Mg



L'electròlisi de sals foses permet l'obtenció de substàncies químiques molt reactives, com per exemple el Na, i el Mg a partir dels seus clorurs. Per a obtenir sodi es procedeix a la líquefacció del clorur de sodi i a la seva electròlisi. A l'ànode es forma clor gas i al càtode sodi metàl·lic líquid. És important mantenir el clor i el sodi allunyats durant el procés d'electròlisi per evitar que reaccionin entre si. Per aquest motiu s'utilitza la cel·la Downs. La reacció s'escriu:



La temperatura de fusió del NaCl és de 804°C, i per aquest motiu es barreja amb CaCl<sub>2</sub>, que redueix la temperatura de fusió a fins a uns 600°C. El magnesi també s'obté del seu clorur Mg<sub>2</sub>Cl mitjançant l'electròlisi.

### 57.7.3. Electrorefinat del Cu

En la separació primària del mineral de Cu, s'obté Cu amb una puresa del 99%. Aquestes impureses afecten molt a la conductivitat del coure. Les principals impureses són: Pb, Zn, Ni, Ar, Se, Te i metalls preciosos: Au, Ag, Pt.

El coure es pot purificar mitjançant un procés d'electròlisi. Per veure-ho fixem-nos en les següents dades:

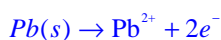
Anode:



$$\varepsilon^{\circ} = +0.76\text{V}$$



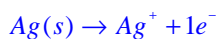
$$\varepsilon^{\circ} = +0.25\text{V}$$



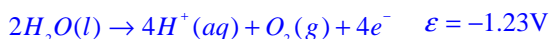
$$\varepsilon^{\circ} = +0.13\text{V}$$



$$\varepsilon^{\circ} = -0.34\text{V}$$



$$\varepsilon^{\circ} = -0.80\text{V}$$

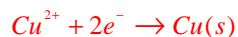


$$\varepsilon = -1.23\text{V}$$

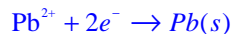


$$\varepsilon^{\circ} = -1.50$$

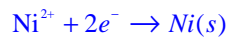
Càtode:



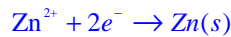
$$\varepsilon^{\circ} = +0.34\text{V}$$



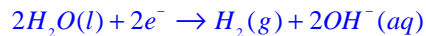
$$\varepsilon^{\circ} = -0.126$$



$$\varepsilon^{\circ} = -0.250$$



$$\varepsilon^{\circ} = -0.763$$

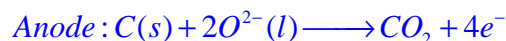


$$\varepsilon^{\circ} = -0.83\text{V}$$

Suposem que utilitzem com a ànode plaques de coure cru, i com a càtode làmines primes de Cu pur. Fem servir com a electròlit una solució àcida de CuSO<sub>4</sub>. A l'aplicar un voltatge adequat, a l'ànode es dissolen moltes de les impureses i el propi Cu. Els metalls menys actius, com l'or i la plata precipiten, i posteriorment es recullen i es processen. La venda de l'or i la plata equival aproximadament al cost del consum de l'electricitat necessària, la qual cosa fa que el procés de purificació del coure sigui relativament econòmic. En el càtode, es diposita coure amb una puresa del 99.96%.

**57.7.4 Obtenció de l'alumini**

L'alumini es pot obtenir a partir de l'òxid d'alumini  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i criolita  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . L'òxid d'alumini s'obté a partir de la bauxita. Quan es concentra la bauxita s'obté hidròxid d'alumini i calcinat l'hidròxid s'obté l'òxid. L'òxid d'alumini fon a una temperatura excessiva, més de  $2000^\circ\text{C}$ . Per reduir el punt de fusió, es procedeix a dissoldre l'òxid d'alumini en criolita fosa (per sobre de  $1012^\circ\text{C}$ ) que és conductora de l'electricitat. En lloc de bauxita, també es fa servir una barreja de  $\text{NaF}$ ,  $\text{Ca}_2\text{F}$ ,  $\text{AlF}_3$ , que permet reduir més encara la temperatura de fusió (i el preu d'obtenció). Com a ànodes s'utilitzen barres de grafit que es consumeixen durant el procés:



El càtode és el propi recipient on es du a terme l'electròlisi i és fet de Ferro folrat de carboni. L'alumini líquid precipita al fons del recipient.

**57.7.5 Galvanoplàstia**

S'anomena galvanoplàstia a la deposició d'un metall damunt d'un altre mitjançant un procés electrolític. Es poden fer recobriments de crom, de Zn de Ag, Au, etc.