

Capítol 3

Piles i bateries

Índex

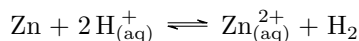
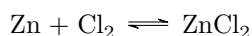
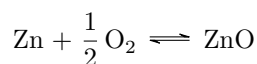
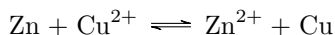
3 Piles i bateries	1
3.1 Reaccions de reducció/oxidació (REDOX)	3
3.1.1 Concepte de mitja reacció	5
3.1.2 Balanç reaccions REDOX	7
3.1.3 Cel·les galvàniques	7
3.1.4 Energia lliure i espontaneïtat de les reaccions REDOX . .	7
3.1.5 Energia lliure i equilibri químic	9
3.1.6 Equació de Nernst	11
3.2 Equilibri iònic en solucions aquoses	12
3.2.1 Reaccions àcid-base	12
3.2.2 Equilibri àcid-base	14
3.2.3 L'escala de pH	15
3.3 Principis de la bateria de plom-àcid	17
3.4 Exercicis	20
Bibliografia	30

En aquest capítol estudiarem els processos electroquímics que tenen lloc en les piles i bateries, així com els conceptes de potencial, energia lliure i equilibri químic que ens permetran entendre la seva funcionalitat[1]. El tema explora en particular els processos REDOX, la sèrie electroquímica, l'energia lliure i l'espontaneïtat de les reaccions, així com l'equilibri iònic en solucions aquoses, incloent-hi les reaccions àcid-base. Podeu trobar més informació sobre aquests temes als capítols *Reacciones en disolución acuosa*, *Reacciones Ácido-Base* i *Electroquímica* de [5].

3.1 Reaccions de reducció/oxidació (REDOX)

En tot procés REDOX, un element o component químic guanya electrons d'un altre. L'espècie que perd electrons s'oxida, mentre que la que els guanya es redueix. Així, tota reacció REDOX implica oxidació i reducció simultànies.

Els químics també classifiquen els agents REDOX segons la seva funció. Una substància que s'oxida fàcilment és un bon agent reductor, ja que afavoreix la reducció d'altres espècies. Per contra, una substància que accepta electrons fàcilment és un bon agent oxidant. Per exemple, en totes aquestes reaccions en les quals participa el zinc hi ha el mateix procés d'oxidació (pèrdua d'electrons) d'aquest element:



En totes aquestes reaccions, el Zn actua com a agent reductor, ja que amb la seva pròpia oxidació redueix l'altra substància.

Per ordenar aquestes substàncies segons la seva facilitat de reducció, s'utilitza la sèrie electroquímica o sèrie d'activitat.

Half Reaction	potential
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2.87 V
$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	+1.67 V
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.36 V
$\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.80 V
$\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.77 V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.34 V
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00 V
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.04 V
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13 V
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44 V
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76 V
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66 V
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.36 V
$\text{Li}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.05 V

Quan observem la **taula periòdica**, podem apreciar que hi ha elements amb gran capacitat de donar electrons (metalls alcalins i alcalinoterris, per exemple) i anomenem electropositius. De la mateixa manera, anomenem electronegatius els elements que tenen gran capacitat d'acceptar electrons. Hi ha diverses propostes per assignar electronegativitat als diferents elements, com la de Pauling, Mulliken o Allred-Rochow. Podeu trobar una bona comparativa dels valors [aquí](#).

Definim l'**estat d'oxidació** d'un àtom com la suma de càrregues positives i negatives que té. Els nombres d'oxidació permeten seguir el flux d'electrons en una reacció química. En general, el nombre d'oxidació d'un ió coincideix amb la seva càrrega ideal, tot i que els metalls de transició i alguns no-metalls poden tenir diferents estats d'oxidació. Quan una substància es redueix, el seu nombre d'oxidació disminueix, encara que no necessàriament esdevingui negatiu. La reducció implica guanyar electrons, mentre que l'oxidació implica perdre'ls, fent el nombre d'oxidació més positiu.

En l'enllaç iònic que forma el NaCl, l'estat d'oxidació del sodi és +1 i del clor -1. En una molècula, usem els següents criteris per assignar els estats d'oxidació als diferents elements:

1. L'estat d'oxidació dels elements en qualsevol forma al·lotròpica en què

presentin és zero.

2. L'EO de l'oxigen és -2 en tots els seus compostos, excepte en els peròxids (H_2O_2 , Na_2O_2).
3. L'EO de l'hidrogen és +1 en tots els compostos, excepte en aquells que forma amb metalls, on és -1.
4. L'EO de la resta d'elements d'una substància s'escullen per tal que la suma de tots ells sigui zero o bé la càrrega que hagi de tenir l'ió que formen.

3.1.1 Concepte de mitja reacció

Pel fet que podem identificar, en una reacció REDOX, les substàncies que es redueixen i les que s'oxiden, podem també separar la reacció global en els dos processos, ja que ens serà útil per comprendre que, de la mateixa manera que fem amb els elements de la reacció, també ens caldrà igualar el nombre d'electrons que s'intercanvien. Això també implica que una reacció REDOX es pot dividir físicament en dos compartiments i que els electrons es poden arribar a compartir amb un conductor, com s'aprecia a la Figura 3.1.

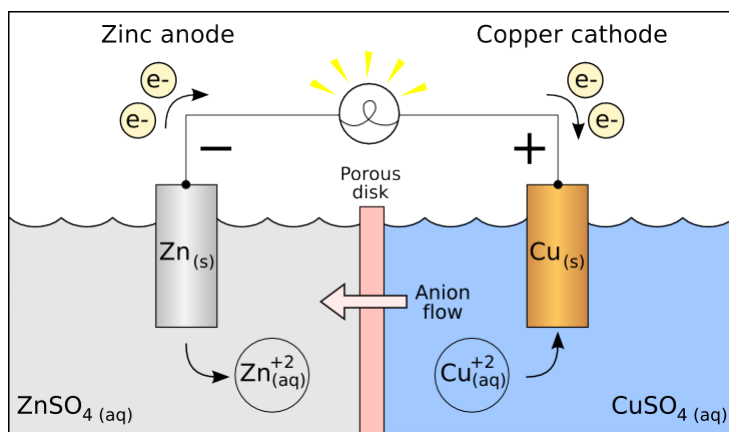
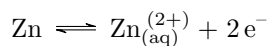
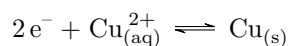


Figura 3.1: Una cel·la galvànica per a la reacció $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}_{(aq)}^{2+}$. La connexió es tanca mitjançant una membrana porosa als ions, però també es podria fer amb un pont salí (tub permeable que conté una dissolució d'alguna sal com KCl (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Galvanic_cell_with_no_cation_flow.png))

En la reacció global representada a la figura hi ha dos processos simultanis, un a cada vas de reacció:





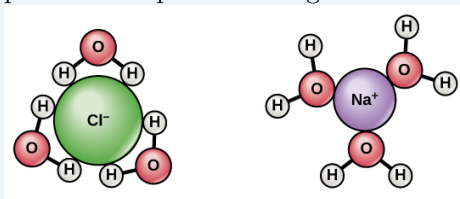
El pont salí fa que es mantingui el balanç de càrregues positives i negatives a cada vas.

Electròlits

Un **electròlit** és una substància que, en dissoldre's en aigua, es descompon en ions. Això permet que el corrent elèctric es pugui moure a través de la dissolució. Els ions positius es mouen cap a l'electrode negatiu (en una cel·la galvànica, el càtode) i els negatius cap a l'electrode positiu (ànode). Les substàncies que no es descomponen en ions s'anomenen no-electròlits. Exemples d'electròlits són els àcids, les bases i les sals. Per representar la dissolució d'un electròlit en ions, sovint s'utilitza la notació de *dissociació iònica*. Per exemple, la dissolució de clorur de sodi es pot representar com:



Com que l'aigua és una molècula polar amb càrregues lleugerament positives i negatives, els ions i les molècules polars es poden dissoldre fàcilment en ella. Les càrregues associades a aquestes molècules formen interaccions amb l'aigua, envoltant la partícula amb molècules d'aigua. Aquest fenomen rep el nom d'**esfera d'hidratació**, com s'il·lustra a la figura, i serveix per mantenir les partícules separades o disperses en l'aigua.



Quan afegim compostos iònics a l'aigua, els ions individuals reaccionen amb les regions polars de les molècules d'aigua i els seus enllaços iònics es trenquen en el procés de dissociació. La **dissociació** té lloc quan àtoms o grups d'àtoms es separen de les molècules i formen ions.

Per exemple, considerem la sal de taula (NaCl, o clorur de sodi): quan afegim cristalls de NaCl a l'aigua, les molècules de NaCl es dissocien en ions Na^{+} i Cl^{-} , i es formen esferes d'hidratació al voltant dels ions, tal com s'il·lustra a la figura. La càrrega parcialment negativa de l'oxigen de la molècula d'aigua envolta l'ió sodi positiu, mentre que la càrrega parcialment positiva de l'hidrogen de la molècula d'aigua envolta l'ió clorur negatiu. Aquesta interacció entre els ions i les molècules d'aigua és el que permet que els ions es mantinguin dispersos en la dissolució.

3.1.2 Balanç reaccions REDOX

Separar les dues semireaccions d'una reacció REDOX ajuda a balancejar l'equació global (tenint en compte també els electrons que s'intercanvien) a més de permetre tenir mesures de la tendència a oxidar/reduir de cada substància. Per fer el balanç, seguim quatre passos:

1. Identifiquem les espècies que es redueixen o s'oxiden.
2. Escrivim les dues mitges reaccions.
3. Igualem les dues semireaccions en base als elements i les càrregues.
4. Les sumem per obtenir la reacció global.

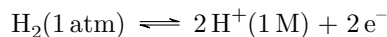
3.1.3 Cel·les galvàniques

Tant en la cel·la galvànica de la Figura 3.1 com en la bateria d'ió Liti de la Figura 3.2, aprofitem el potencial REDOX de les substàncies per tal d'acumular energia química i transformar-la en elèctrica. Anomenarem càtode a l'electrode on té lloc la reducció i ànode on té lloc l'oxidació.

Podem definir el potencial estàndard d'una cel·la, $\Delta\epsilon^\circ$, com al potencial pres en unes condicions determinades, que es fixen com a 1M per a tots els materials solubles, 1 atm per als gasos i, en el cas dels sòlids, la seva forma més estable a 25°. A partir del potencial podem calcular el treball elèctric fent

$$\Delta\epsilon^\circ \times q = w_{elect}$$

Si la reacció és *espontànea*, el potencial $\Delta\epsilon^\circ$ serà positiu. Per tal de poder tabular els potencials de moltes substàncies, es va prendre la convenció d'assignar el potencial de 0 volt a la mitja reacció:



3.1.4 Energia lliure i espontaneïtat de les reaccions REDOX

Entropia i la segona llei de la termodinàmica

L'entropia és una funció d'estat que mesura el grau de desordre d'un sistema. En un procés reversible, la variació d'entropia ve donada per:

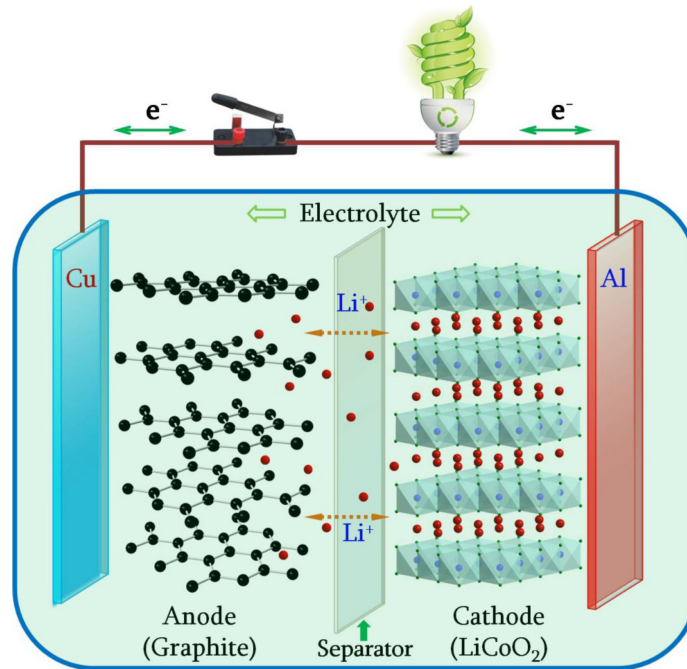


Figura 3.2: Bateria d'ió Liti [3].

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

En un sistema aïllat, l'entropia mai disminueix:

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorn}} \geq 0$$

Veurem aquest concepte amb més detall més endavant en el curs.

Per a estudiar l'espontaneïtat d'una reacció química hem de tenir en compte l'energia lliure, concepte fonamental en termodinàmica que determina l'espontaneïtat i equilibri dels processos químics i físics:

- Energia lliure de Helmholtz (F), útil en sistemes a volum i temperatura constants. Es defineix com $F = U - TS$. Substituint la primera llei de la termodinàmica $dU = \delta Q + \delta W$ i sabent que $\delta Q = TdS$ en processos reversibles:

$$dF = -SdT - PdV$$

- Energia lliure de Gibbs (G), rellevant en processos a pressió i temperatura

constants. Es defineix com $G = H - TS$. El seu diferencial és:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Substituint $dH = dU + PdV + VdP$ i la primera llei $dU = TdS - PdV$, obtenim:

$$dG = VdP - SdT$$

La condició d'espontaneïtat per a una reacció és:

$$\Delta G < 0 \quad (\text{procés espontani})$$

$$\Delta G = 0 \quad (\text{equilibri})$$

$$\Delta G > 0 \quad (\text{procés no espontani})$$

Per tal de determinar si una reacció REDOX és espontània, podem utilitzar la taula de potencials estàndard. Si el potencial de la reacció és positiu, la reacció és espontània. Això també ens permet determinar la direcció de la reacció, ja que la reacció es donarà en el sentit de la disminució de l'energia lliure. L'energia lliure d'una reacció REDOX es pot calcular fent

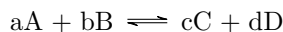
$$\Delta G = -nF\Delta\epsilon$$

on n és el nombre d'electrons intercanviats, F és la constant de Faraday i $\Delta\epsilon$ és el potencial de la reacció.

3.1.5 Energia lliure i equilibri químic

L'equilibri químic es produeix quan la velocitat de la reacció directa és igual a la velocitat de la reacció inversa, fent que les concentracions dels reactius i productes es mantinguin constants en el temps.

Un exemple general d'una reacció reversible és:



on:

- A i B són reactius,
- C i D són productes,

- a, b, c, d són els coeficients estequiomètrics.

La constant d'equilibri en termes de concentracions (K_c) es defineix com:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Si la reacció implica gasos, es pot expressar en termes de pressions parcials:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

La relació entre K_c i K_p ve donada per:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

on $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ és la variació del nombre de mols gasosos.

Principi de Le Chatelier

Estableix que si es fa una alteració en un sistema en equilibri, aquest es desplaçarà per contrarestar el canvi. Els factors que afecten l'equilibri són:

- Canvis de concentració:
 - Afegir reactius desplaça l'equilibri cap als productes i viceversa.
- Canvis de pressió:
 - Si la reacció involucra gasos, augmentar la pressió afavoreix el costat amb menys mols gasosos.
- Canvis de temperatura:
 - En reaccions exotèrmiques ($A + B \rightleftharpoons C + D + \text{calor}$), augmentar T desplaça l'equilibri cap als reactius.
 - En reaccions endotèrmiques ($A + B + \text{calor} \rightleftharpoons C + D$), augmentar T afavoreix els productes.

L'energia lliure de Gibbs està relacionada amb la constant d'equilibri K d'una reacció, que veurem a la secció 3.2, i en determina l'espontaneïtat:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

on Q és el coeficient de reacció, definit com:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

per a les concentracions en qualsevol punt de la reacció. A l'equilibri ($\Delta G = 0$, $Q = K$):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

L'entalpia lliure normal (ΔG°) es pot calcular a partir de les energies lliures de formació de les substàncies:

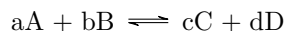
$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{productes}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{reactius})$$

i correspon a la situació en la que tots els reactius i productes es troben a 1 atm, si son gasos, o a 1 M si son dissolts en aigua.

- Si $K > 1$, $\Delta G^\circ < 0$ i la reacció és espontània en sentit directe.
- Si $K < 1$, $\Delta G^\circ > 0$ i la reacció és no espontània en sentit directe.

3.1.6 Equació de Nernst

El voltatge real d'una cel·la depèn de la concentració. A partir de la $\Delta \varepsilon^\circ$ podem veure com, per a una reacció del tipus



el voltatge de la cel·la es calcularà fent

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

És fàcil veure que, en l'equilibri, $\Delta \varepsilon = 0$.

Desenvolupament de l'equació de Nernst

L'energia lliure de Gibbs d'una reacció electroquímica està relacionada amb el potencial elèctric.

Com que $\Delta G = -nF\Delta \varepsilon$ i $\Delta G^\circ = -nF\Delta \varepsilon^\circ$, substituint a l'equació de Gibbs:

$$-nF\Delta \varepsilon = -nF\Delta \varepsilon^\circ + RT \ln Q$$

Dividint per $-nF$:

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Si considerem la temperatura estàndard de 298 K i la constant de gas ideal:

$$\frac{RT}{F} = \frac{(8.314)(298)}{96485} = 0.0257 \text{ V}$$

Així, l'equació de Nernst per a una reacció amb n electrons es pot escriure com:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^\circ - \frac{0.0257}{n} \ln Q$$

o en base decimal:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^\circ - \frac{0.0591}{n} \log Q$$

3.2 Equilibri iònic en solucions aquoses

Moltes reaccions químiques tenen lloc en dissolucions aquoses, on els ions es troben en equilibri. Aquest equilibri es pot descriure amb la constant d'equilibri, que ens permet predir la direcció de la reacció i la seva espontaneïtat. En aquesta secció explorarem les reaccions que descriuen processos àcid/base.

3.2.1 Reaccions àcid-base

Així com les reaccions REDOX impliquen una transferència electrònica, existeixen reaccions en les quals hi ha una transferència protònica (H^+), com a mínim en la definició de Lowry-Brønsted (veure més avall), i que anomenem de àcid-base (Figura 3.3).

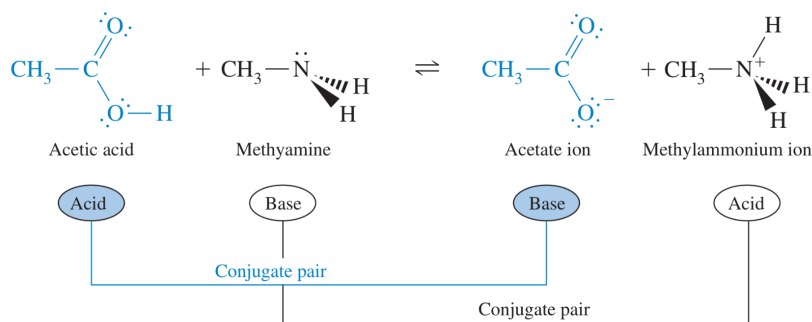
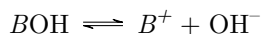
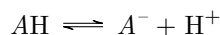


Figura 3.3: Exemple de reacció àcid-base (font: Stackexchange).

Hi ha tres gran teories que permeten explicar el concepte àcid-base:¹

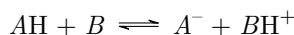
¹D'entre els molts recursos disponibles a la xarxa, és particularment simple i ben explicat el que trobareu a <https://www.chemguide.co.uk/physical/acidbaseeqia/theories.html>

Arrhenius Arrhenius (1880-1890) va desenvolupar la teoria segons la qual àcids i bases es dissociaven en els seus ions segons:



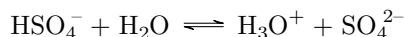
En realitat, l'existència de l'ió H^+ és fictícia, ja que es troba sempre sol·l·vatat amb una molècula d'aigua en forma de H_3O^+ o estats d'hidratació superior.

Lowry-Brønsted Això ens duu de forma natural al concepte d'àcid-base formulat per Lowry-Brønsted (1923): un àcid és una espècie química amb tendència a donar un protó, i una base a acceptar-lo. Així, ens queda:



- **a)** HBr: És un àcid de Brønsted, ja que pot donar un protó.
- **b)** NO_2^- : És una base de Brønsted, ja que pot acceptar un protó.
- **c)** HCO_3^- : Pot actuar com a àcid (cedint un protó i formant CO_3^{2-}) o com a base (acceptant un protó i formant H_2CO_3), per tant, és una espècie amfipròtica.

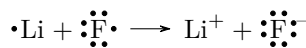
Per a una reacció àcid-base d'una substància acídica en aigua tindriem, per exemple:



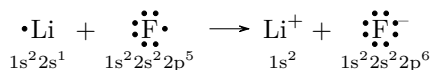
A partir d'aquesta expressió, podem escriure la constant d'equilibri, o constant de dissociació de l'àcid K_a , de la reacció com²

$$K_a = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$$

Lewis Finalment, també podem entendre el concepte d'àcid-base a partir de la **definició de Lewis** (1923). Segons aquesta definició, un àcid és qualsevol substància que pot acceptar electrons, mentre que una base és tota substància que en pot donar. Es tracta d'una definició més general, ja que no requereix la presència de protons.



o bé

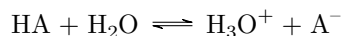


Per al que segueix usarem essencialment la definició de Lowry-Brønsted.

²Pots trobar dades de K_a i K_b a https://chem.libretexts.org/Reference/Reference_Tables/Equilibrium_Constants

3.2.2 Equilibri àcid-base

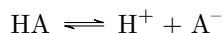
Considerem un àcid dèbil genèric HA en dissolució aquosa:



La seva constant d'acidesa es defineix com:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Podem veure K_a com la constant d'equilibri d'aquesta reacció d'ionització. Tanmateix, en termes generals, si tenim una reacció química del tipus:



la seva constant d'equilibri K_{eq} es defineix com:

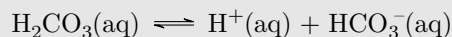
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Sabem que en dissolució aquosa, la concentració de l'aigua és pràcticament constant i es pot incloure en la constant d'equilibri:

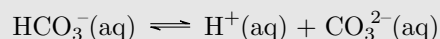
$$K_a = K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}]$$

EXEMPLE 1. Ionització dels àcids dipròtics

La ionització dels àcids dipròtics en dissolució aquosa és un dels nombrosos exemples coneguts d'equilibris múltiples. Per a la dissociació de l'àcid carbònic (H_2CO_3) a 25 °C, s'han determinat les següents constants d'equilibri[5]:



$$K'_c = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,2 \times 10^{-7}$$



$$K_c'' = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \times 10^{-11}$$

La reacció global és la suma d'aquestes dues reaccions:



i la corresponent constant d'equilibri està donada per:

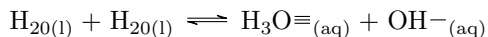
$$K_c = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

i és fàcil veure que:

$$K_c = K_c' K_c'' = (4,2 \times 10^{-7})(4,8 \times 10^{-11}) = 2,0 \times 10^{-17}$$

3.2.3 L'escala de pH

La reacció d'equilibri de la hidròlisi de l'aigua es pot escriure com



i té associada una constant d'equilibri K_w :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

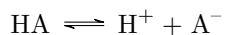
amb un valor de 10^{-14} a 25°C si expressem la concentració dels dos ions en M . En aigua pura, doncs, la concentració d'ions H_3O^+ i OH^- és de $10^{-7} M$, respectivament. Per tal de facilitar els càlculs treballem normalment en escala logarítmica i definim

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Per tant, un valor de $\text{pH}=7$ implica que tenim una dissolució neutra pel que fa a la seva acidesa. Una concentració superior de protons ($\text{pH}<7$) implica una dissolució àcida i a l'inrevés.

En equilibri químic, les constants d'acidesa (K_a) i de basicitat (K_b) d'un parell àcid-base conjugat estan relacionades amb el producte iònic de l'aigua, K_w .

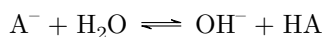
Aquesta relació ens permet entendre la força relativa d'àcids i bases conjugades. Considerem un àcid feble HA que es dissocia en aigua segons:



La seva constant d'acidesa és:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

D'altra banda, la base conjugada A^- pot reaccionar amb l'aigua:



Amb la constant de basicitat:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Multiplicant K_a i K_b :

$$K_a K_b = \left(\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) \times \left(\frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right)$$

Cancel·lant termes comuns:

$$K_a K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Com que el producte iònic de l'aigua és:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

obtenim la relació fonamental:

$$K_w = K_a K_b$$

Aquesta equació ens diu que, com més fort és un àcid (major K_a), més feble serà la seva base conjugada (menor K_b), i viceversa. En concret:

- Si un àcid és fort (K_a gran), la seva base conjugada tindrà un K_b petit, per tant, serà feble.

- Si una base és forta (K_b gran), el seu àcid conjugat tindrà un K_a petit, per tant, serà feble.

Com que a 25°C el producte iònic de l'aigua és $K_w = 10^{-14}$, això implica que:

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

Així, si coneixem pK_a , podem trobar pK_b fàcilment.

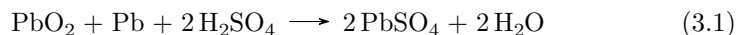
Equació de Henderson-Hasselbalch

L'equació de Henderson-Hasselbalch relaciona el pH d'una dissolució àcida amb el pK_a i la concentració d'ions presents:

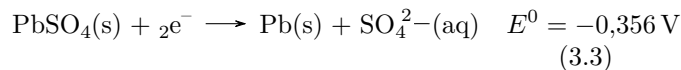
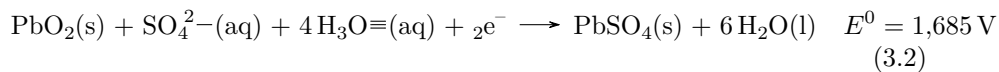
$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]}$$

3.3 Principis de la bateria de plom-àcid

La bateria de plom de cotxe està composta per 6 cel·les idèntiques connectades en sèrie. Es pot recarregar invertint la reacció electroquímica normal en aplicar un voltatge extern entre el càtode i l'ànode, un procés conegut com electròlisi. En les reaccions químiques espontànies, es converteix l'energia química en energia elèctrica, mentre que en l'electròlisi s'utilitza l'energia elèctrica per induir una reacció química no espontània. La reacció global de descàrrega en una bateria de plom-àcid és[4]:



Les semireaccions són:



El potencial estàndard de la cel·la s'obté sumant els potencials estàndard de les semireaccions:

$$E_{\text{cel} \cdot \text{la}}^0 = E_{\text{càtode}}^0 - E_{\text{ànode}}^0 = (1,685 \text{ V}) - (-0,356 \text{ V}) = 2,041 \text{ V} \quad (3.4)$$

El material actiu positiu és diòxid de plom altament porós, mentre que el material actiu negatiu és plom finament dividit. L'electròlit és àcid sulfúric aquós diluït, que participa en el procés de descàrrega. Durant la descàrrega, els ions HSO_4^- migren cap a l'elèctrode negatiu i produeixen ions H^+ i sulfat de plom. A l'elèctrode positiu, el diòxid de plom reacciona amb l'electròlit per formar cristalls de sulfat de plom i aigua. Tots dos elèctrodes es descarreguen fins a formar sulfat de plom, que és un mal conductor, i l'electròlit es dilueix progressivament a mesura que avança la descàrrega (Fig. 3.3).

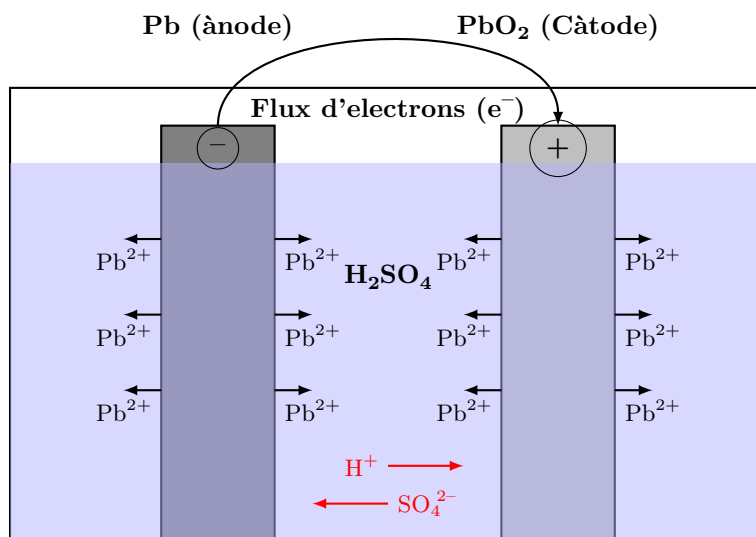
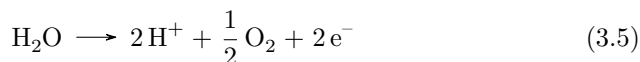


Figura 3.4: Esquema d'una bateria de plom-àcid durant la descàrrega.

Durant la càrrega, es produeixen les reaccions inverses. A mesura que les cel·les s'acosten a l'estat complet de càrrega i els elèctrodes es converteixen progressivament de nou en diòxid de plom i plom, s'incrementa la concentració de sulfat. Una càrrega excessiva provocarà pèrdua d'aigua, ja que aquesta es descompon en hidrogen i oxigen per electròlisi. No obstant això, el sobrepotencial necessari per a aquest procés és prou alt perquè la pèrdua d'aigua es pugui gestionar controlant el voltatge de càrrega.

Per a bateries inundades, una selecció adequada dels aliatges de la graella i els paràmetres de càrrega permeten reduir la pèrdua d'aigua a nivells molt baixos, de manera que només cal afegir aigua ocasionalment per al manteniment de la bateria. Tanmateix, si una cel·la segellada està dissenyada perquè l'electròlit estigui immobilitzat en un separador de matriu de vidre absorbent (AGM) o

gelificat amb sílice finament dispersa, es poden formar canals entre les plaques positiva i negativa. Aquests canals poden ser porositat interconnectada en les bateries AGM o microesquerdes en el gel, permetent el pas de gas d'oxigen des de l'elèctrode positiu, on es genera, fins a l'elèctrode negatiu, on reacciona amb el plom per formar sulfat de plom. Les reaccions són:



La difusió d'oxigen en fase gasosa des de l'elèctrode positiu al negatiu és molt més ràpida que en l'electròlit líquid. L'oxigen es recombina químicament per produir sulfat de plom, que és el producte normal de descàrrega, despolaritzant la placa, que després es recarrega a plom com en el procés de càrrega normal.

Altres requisits per a les cel·les segellades de recombinació inclouen la selecció d'aliatges de graella amb un alt sobrepotencial d'hidrogen per reduir l'evolució d'hidrogen a l'elèctrode negatiu i, en general, l'ús de materials d'alta puresa tant per als materials actius com per a les graelles. A més, les cel·les han d'incorporar vàlvules unidireccionals per permetre l'alliberament de petites quantitats d'hidrogen i evitar l'entrada d'aire. Les bateries amb aquestes cel·les es coneixen com a bateries de plom-àcid regulades per vàlvula (VRLA), ja que tenen una vàlvula unidireccional que allibera gas de la cel·la quan la pressió interna arriba a un nivell preestablert, però impedeix l'entrada d'aire.

Per aprendre més: <http://chembook.org/page.php?chnum=7§=9>.

3.4 Exercicis

Exercici 1 (Identificar reaccions REDOX). Indica quines d'aquestes reaccions és REDOX

1. $\text{ClO}^- + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$
2. $2 \text{CCl}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Cl}_2\text{CO} + \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{KCl}$
3. $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$
6. $2 \text{Al} + 3 \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{AlCl}_3$
7. $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
8. $2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
9. $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{HCl} \longrightarrow 2 \text{MnCl}_2 + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCl}$
10. $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
11. $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
12. $\text{Cl}_2 + 2 \text{KI} \longrightarrow 2 \text{KCl} + \text{I}_2$
13. $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
14. $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$
15. $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{I}^- \longrightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
16. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
17. $4 \text{Fe} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$
18. $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4 + 2 \text{NaCl}$
19. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
20. $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \longrightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$
21. $\text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
22. $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Exercici 2 (Equilibrant reaccions REDOX). Igualar les següents reaccions.

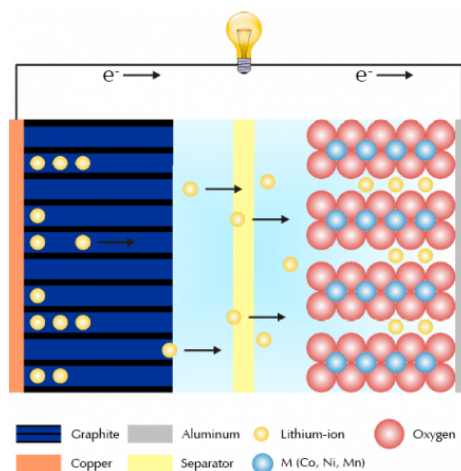
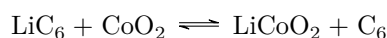
Pista: quan hakis d'afegir hidrogen, fes-ho en forma de protons H^+ .

1. $H_2O_2 + 2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2OH^-$
2. $MnO_4^- + I^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + I_2$
3. $MnO_4^- + H_2O_2 \rightleftharpoons Mn^{2+} + O_2$
4. $MnO_4^- + H_2C_2O_4 \rightleftharpoons Mn^{2+} + CO_2$

Exercici 3 (Igualar reaccions REDOX). Igualar la reacció entre en benzaldehid i l'ió $Cr_2O_7^{2-}$ per donar àcid benzoïc i ió Cr^{+3} . Pista: on calguin oxigens, afegeix molècules d'aigua; on calguin hidrogens, afegeix protons.

Exercici 4 (Igualar reaccions REDOX). Igualar la reacció $ClO^- + CrO_2^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + Cl^-$ en una dissolució bàsica. Pista: fes com sempre però al final tingues en compte que els reactius han d'incorporar l'ió OH^- .

Exercici 5 (Potencial de cel · la). La reacció que té lloc en una bateria d'ió liti com la de la imatge és:



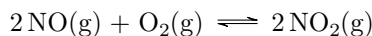
Escriu les dues mitges reaccions i fes-hi el balanç. Calcula el potencial de cel · la a partir de la $\Delta\epsilon^\circ$ del Li^+ (-3.0V) i del CoO_2 (+1.1V).

Quins valors obtindries per a la reacció que tindria lloc en una bateria de Li i O_2 ($\Delta\epsilon^\circ$ de la reacció $\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ és 0.3V).

Exercici 6 (Balanç d'equacions REDOX). Escriu la equació iònica balancejada per representar la oxidació del iodur (I^-) per el ió permanganat (MnO_4^-) en una dissolució bàsica per formar iode molecular (I_2) i òxid de manganès(IV) (MnO_2). (Adaptat de [5]).

Exercici 7 (Equació de Nernst). Quina és la concentració en equilibri de Fe^{2+} si posem una barra de ferro en una dissolució 1 M d'ions Zn^{2+} ?

Exercici 8 (Equilibri NO[5]). Es va estudiar el següent procés en equilibri a 230°C:

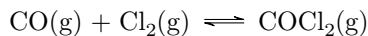


En un experiment es va trobar que les concentracions d'equilibri de les espècies reactives són:

$$[\text{NO}] = 0.0542 \text{ M}, \quad [\text{O}_2] = 0.127 \text{ M}, \quad [\text{NO}_2] = 15.5 \text{ M}$$

Calcula la constant d'equilibri (K_c) de la reacció a aquesta temperatura.

Exercici 9 (Equilibri COCl_2). El clorur de carbonil (COCl_2), també anomenat fosgen, es va utilitzar a la Primera Guerra Mundial com a gas verinós. Les concentracions d'equilibri a 74 °C per a la reacció entre monòxid de carboni i clor molecular que produeix clorur de carbonil són:



Les concentracions d'equilibri són:

$$[\text{CO}] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{Cl}_2] = 0,054 \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{COCl}_2] = 0,14 \text{ mol L}^{-1}$$

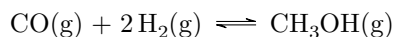
Calcula la constant d'equilibri (K_c) de la reacció a aquesta temperatura.

Exercici 10 (Equilibri PCl_5 [5]). La constant d'equilibri K_p obtinguda per a la descomposició del pentaclorur de fòsfor en triclorur de fòsfor i clor molecular és 1,05 a 250 °C:



Si les pressions parcials en l'equilibri de PCl_5 i PCl_3 són de 0,875 atm i 0,463 atm, respectivament, quina és la pressió parcial a l'equilibri del Cl_2 a aquesta temperatura?

Exercici 11 (Equilibri CH_3OH [5]). El metanol (CH_3OH) s'elabora industrialment mitjançant la reacció:



La constant d'equilibri (K_c) per a la reacció és de 10,5 a 220 °C. Quin és el valor de K_p a aquesta temperatura?

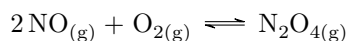
Exercici 12 (Equilibri CaCO_3 [5]). En el següent equilibri heterogeni:



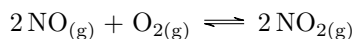
La pressió de CO_2 és de 0,236 atm a 800 °C. Calcula: a) K_p b) K_c per a la reacció a aquesta temperatura.

Exercici 13 (). Quina és la relació entre la constant d'equilibri d'una reacció i la de la seva inversa?

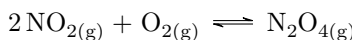
Exercici 14 (). Escriu la constant d'equilibri de la reacció



a partir de les de les reaccions

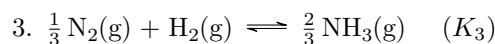
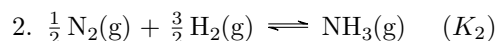
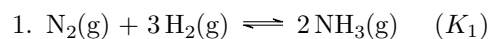


i



Exercici 15 (). La constant d'equilibri de la reacció d'isomerització entre l'*n*-butà i l'isobutà és 2.5. Representa gràficament la tendència del sistema en funció de diverses concentracions inicials de cadascuna de les dues substàncies.

Exercici 16 (Variacions en les constants d'equilibri). La reacció en què es produeix amoníac es pot escriure de diferents maneres:



Sabent que la constant d'equilibri de la primera equació és K_1 , expressa les constants K_2 i K_3 en funció de K_1 .

Exercici 17 (). La constant d'equilibri de la dissociació del NH_4HS sòlid en amoníac i sulfur d'hidrogen és de 0.11 atm^2 . Si posem una mica d'aquest sòlid en un recipient tancat que conté amoníac a una pressió de 0.5 atm . Quina és la pressió final del sistema un cop assolit l'equilibri?

Exercici 18 (). La constant d'equilibri de la reacció

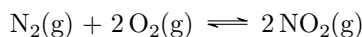
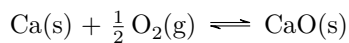


a 690K és 0.10 . Quina és la pressió d'equilibri del sistema si barregem 0.5 mol de CO_2 i 0.5 mol de H_2 en un recipient de 5 l a 690K ? Si augmentéssim la T , la pressió augmentaria o disminuiria?

Exercici 19 (). Escriu la reacció àcid-base de l'ió carbonat en aigua en equilibri amb l'ió bicarbonat. Qui té el rol d'àcid i de base en la reacció directa i la inversa?

Exercici 20 (). Per a cadascuna de les següents reaccions, realitza les següents tasques:

1. Predir quin serà el signe de ΔS_m° per a la reacció.
2. Calcular el valor de ΔS_m° a partir de les dades de la taula.

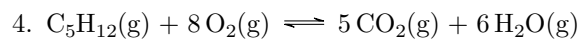
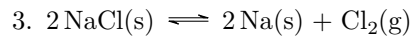


Exercici 21 (). Classifica les següents reaccions segons si són espontànies a qualsevol temperatura, només a baixa temperatura, només a alta temperatura o mai espontànies:

Reacció	ΔH_m° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NF}_3(\text{g})$	+249	-277.8
$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NCl}_3(\text{g})$	+460	-275
$\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NF}_2(\text{g})$	+93.3	+198.3
$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{g}) + 8 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 5 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-2044.7	+101.3

Exercici 22 (). Sense consultar cap taula, prediu quines de les següents reaccions seran espontànies:

1. $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
2. $\text{PbF}_4(\text{g}) + 10 \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{PF}_5(\text{g})$



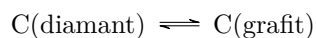
Exercici 23 (). Es considera la funció $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, anomenada entalpia lliure. Respon:

1. Què li succeeix a l'entalpia lliure d'un sistema en un procés irreversible quan només es realitza treball pV ?
2. De quina manera pot tenir lloc una reacció no espontània?

Exercici 24 (). En una reacció $A \rightarrow B$ a pressió constant d'1 atm i 298 K, es desprenen 40 kJ mol^{-1} de calor sense realitzar treball útil. En un segon cas, la mateixa reacció es realitza de forma que s'obté un màxim treball útil i es desprenen $1,6\text{ kJ mol}^{-1}$ menys.

Calcula per a cada procés: q , w , ΔE , ΔH , ΔS i ΔG .

Exercici 25 (). Calcula ΔG_m° per a la reacció:



Explica per què el diamant no es converteix espontàniament en grafit.

Exercici 26 (). Un mol d'aigua s'evapora a les temperatures de 70°C i 100°C , a pressió constant d'1 atm. Es coneix que l'entalpia normal de vaporització de l'aigua és $41,1\text{ kJ mol}^{-1}$.

Calcula:

1. ΔS_m° del procés de vaporització a les dues temperatures.
2. ΔG_m° del procés de vaporització a les dues temperatures.

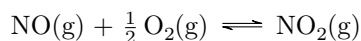
Interpreta els resultats.

Exercici 27 (). Calcula la constant d'equilibri K_p a 298 K per a la reacció:



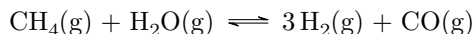
Utilitza les dades de la taula 9.7.

Exercici 28 (). La constant d'equilibri de la reacció:



és $K = 1.3 \times 10^6$ a 298 K. Si l'entalpia normal de la reacció és $\Delta H_m^\circ = -56,48 \text{ kJmol}^{-1}$, calcula la constant d'equilibri a 598 K.

Exercici 29 (). Calcula el valor aproximat de ΔG_m° a 600 K i 1200 K per a la reacció:



Determina si la reacció és espontània a cada temperatura. Suposa que ΔH_m° i ΔS_m° de la reacció no varien apreciablement amb la temperatura.

Exercici 30 (Reaccions àcid-base). ESCRIU la reacció àcid-base de l'ió carbonat en aigua en equilibri amb l'ió bicarbonat. Qui té el rol d'àcid i de base en la reacció directa i la inversa?

Exercici 31 (pH). Quin és el pH d'una dissolució de 0.1 M de clorur d'hidrogen? i d'una d'àcid benzoic a la mateixa concentració?

Exercici 32 (Solubilitat hidròxids). Els productes de solubilitat de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ són $4 \cdot 10^{-38}$ i $4.5 \cdot 10^{-17}$. A quin pH podem considerar que la precipitació de l'hidròxid de ferro és pràcticament completa mentre que l'ió Zn^{2+} queda a una concentració de 0.5 M?

Exercici 33 (Dissolucions amortidores[2]). Calcular el pH d'una dissolució obtinguda quan 3,0 mol de CH_3COOH i 2,0 mol de CH_3COONa es dissolen en aigua fins a completar 1 dm^3 de dissolució.

Exercici 34 (). Quina és la constant de solubilitat del cromat d'argent (Ag_2CrO_4) si la concentració d'una dissolució saturada d'aquesta sal té una concentració de $6.7 \times 10^{-5} \text{ M}$ d'ions cromat?

Exercici 35 (). S'afegeix ió Ag^+ a una dissolució que conté Cl^- i I^- , ambdós a una concentració de 0.01 M. Què precipita abans, AgCl i AgI . Quina és la concentració d'ions Ag^+ quan la primera sal comença a precipitar? I quina és la concentració de l'anió del primer precipitat quan la segona sal comença a precipitar?

Exercici 36 (). Raona perquè per a una dissolució en la qual $\Delta H_{\text{sol}} < 0$, un augment de la temperatura fa que la solubilitat disminueixi, i a l'inrevés.

Taula 3.1: Representació gràfica de processos en equilibri simples. Casos genèrics com $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ són més complexos de visualitzar, però la tendència que segueixen quan els posem lluny de l'equilibri també es pot entendre fàcilment valorant si $\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} < K_{eq}$ o $\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} > K_{eq}$.

Tipus de reacció (Exemple)	representació gràfica de l'equilibri
$A_{(s)} \rightleftharpoons A_{(g)}$ $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$	
$A \rightleftharpoons B$ n-butà \rightleftharpoons isopropà	
$A_{(s)} \rightleftharpoons B + C$ $BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$	
$A \rightleftharpoons 2B$ $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons NO_{2(g)}$	

Bibliografia

- [1] Geoffrey M. Bowers i Ruth A. Bowers. *Understanding Chemistry through Cars*. en. CRC Press, nov. de 2014. ISBN: 978-1-4665-7184-6. DOI: [10.1201/b17581](https://doi.org/10.1201/b17581). URL: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781466571846>.
- [2] Aureli Caamaño Ros, Armand Servent Tarragona i Damià Obach Muntada. *Química, COU*. spa. Teide, 1991. ISBN: 978-84-307-3338-5. URL: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=53646> (cons. 09-08-2023).
- [3] Chaofeng Liu, Zachary G. Neale i Guozhong Cao. “Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries”. en. A: *Materials Today* 19.2 (març de 2016), pàg. 109-123. ISSN: 13697021. DOI: [10.1016/j.mattod.2015.10.009](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.009). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702115003181> (cons. 09-08-2023).
- [4] Geoffrey J. May, Alistair Davidson i Boris Monahov. “Lead batteries for utility energy storage: A review”. A: *Journal of Energy Storage* 15 (febr. de 2018), pàg. 145-157. ISSN: 2352-152X. DOI: [10.1016/j.est.2017.11.008](https://doi.org/10.1016/j.est.2017.11.008). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X17304437> (cons. 17-03-2025).
- [5] Jason Overby i Raymond Chang. *QUÍMICA*. 13a ed. McGraw-Hill, 2021. ISBN: 978-1-4562-7994-3. URL: https://www-ingebook-com.biblioremot.uvic.cat/ib/NPcd/IB_BooksVis?cod_primaria=1000187&codigo_libro=10619 (cons. 09-03-2025).