

## Capítol 3

# Piles i bateries

# Índex

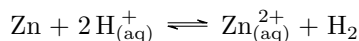
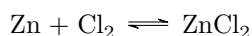
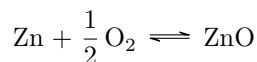
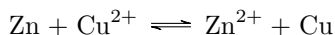
<b>3 Piles i bateries</b>	<b>1</b>
3.1 Reaccions de reducció/oxidació (REDOX)	3
3.1.1 Concepte de mitja reacció	5
3.1.2 Balanç reaccions REDOX	6
3.1.3 Cel·les galvàniques	6
3.1.4 Energia lliure i espontaneïtat de les reaccions REDOX	7
3.1.5 Energia lliure i equilibri químic	8
3.1.6 Equació de Nernst	10
3.2 Equilibri iònic en solucions aquoses	11
3.2.1 Reaccions àcid-base	11
3.2.2 Equilibri àcid-base	12
3.2.3 L'escala de pH	13
3.3 Exercicis	15
<b>Bibliografia</b>	<b>22</b>

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 [3].

### 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 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ).
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.

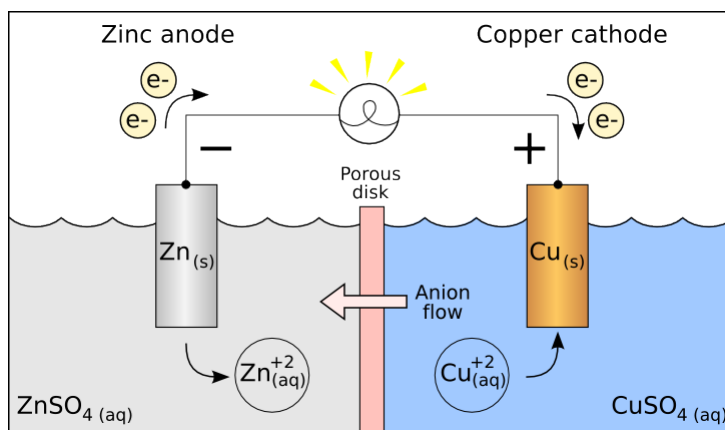
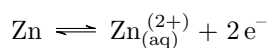
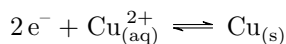


Figura 3.1: Una cel·la galvànica per a la reacció  $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}_{(aq)}^{2+}$ . La connexió es tanca mitjançant una membrana porosa als ions, però també es podria fer amb un pont salí (tub permeable que conté una dissolució d'alguna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

### 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.

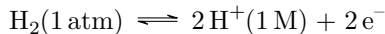
### 3.1.3 Cel·les galvàniques

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,  $\Delta\varepsilon^\circ$ , 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

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

Si la reacció és *espontànea*, el potencial  $\Delta\varepsilon^\circ$  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:



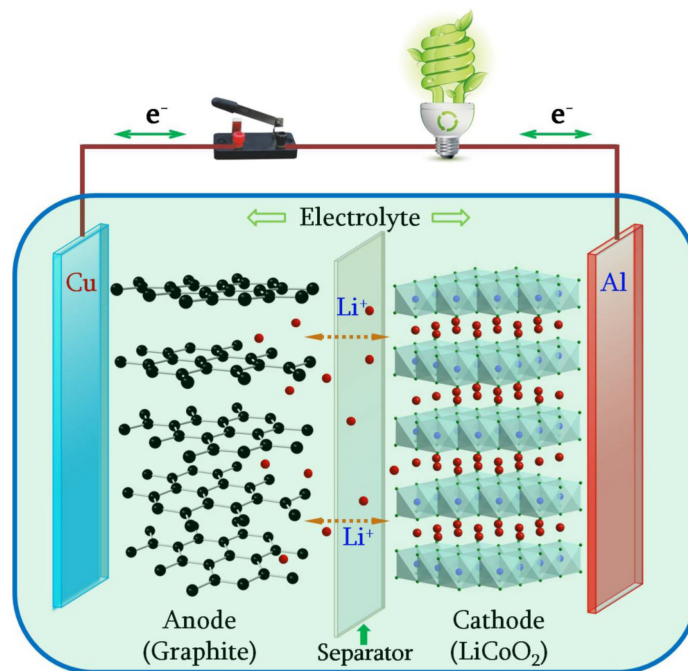


Figura 3.2: Bateria d'ió Liti [2].

### 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:

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

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

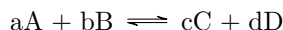
$$\Delta G = -nF\Delta\varepsilon$$

on  $n$  és el nombre d'electrons intercanviats,  $F$  és la constant de Faraday i  $\Delta\varepsilon$  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 i en determina l'espontaneïtat:

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

on  $Q$  és el coeficient de reacció, definit com:

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

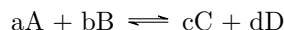
per a les concentracions en qualsevol punt de la reacció. A l'equilibri ( $\Delta G = 0$ ,  $Q = K$ ):

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

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

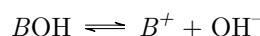
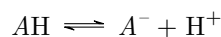
Moltes reaccions químiques tenen lloc en dissolucions aquoses, on els ions es troben en equilibri. Aquest equilibri es pot descriure amb la constant d'equilibri, que ens permet predir la direcció de la reacció i la seva espontaneïtat. En aquesta secció explorarem les reaccions que descriuen processos 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 ( $\text{H}^+$ ), com a mínim en la definició de Lowry-Brønsted (veure més avall), i que anomenem de àcid-base.

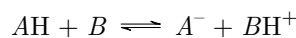
Hi ha tres gran teories que permeten explicar el concepte àcid-base:<sup>1</sup>

**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  $\text{H}^+$  és fictícia, ja que es troba sempre solvatat amb una molècula d'aigua en forma de  $\text{H}_3\text{O}^+$  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:

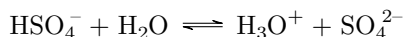


- a) HBr: És un àcid de Brønsted, ja que pot donar un protó.
- b)  $\text{NO}_2^-$ : És una base de Brønsted, ja que pot acceptar un protó.

<sup>1</sup>D'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>

- **c)**  $\text{HCO}_3^-$ : Pot actuar com a àcid (cedint un protó i formant  $\text{CO}_3^{2-}$ ) o com a base (acceptant un protó i formant  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), per tant, és una espècie amfipròtica.

Per a una reacció àcid-base d'una substància àcida 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 com<sup>2</sup>

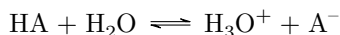
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

**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.

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

### 3.2.2 Equilibri àcid-base

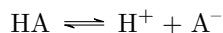
Considerem un àcid dèbil genèric HA en dissolució aquosa:



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  $K_{\text{eq}}$  es defineix com:

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

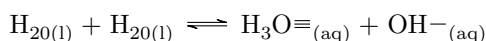
<sup>2</sup>Pots trobar dades de  $K_a$  i  $K_b$  a [https://chem.libretexts.org/Reference/Reference\\_Tables/Equilibrium\\_Constants](https://chem.libretexts.org/Reference/Reference_Tables/Equilibrium_Constants)

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

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

### 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  $K_w$ :

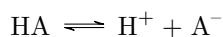
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

amb un valor de  $10^{-14}$  a  $25^\circ\text{C}$  si expressem la concentració dels dos ions en  $M$ . En aigua pura, doncs, la concentració d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$  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.

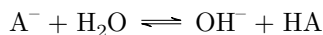
En equilibri químic, les constants d'acidesa ( $K_a$ ) i de basicitat ( $K_b$ ) d'un parell àcid-base conjugat estan relacionades amb el producte iònic de l'aigua,  $K_w$ . Aquesta relació ens permet entendre la força relativa d'àcids i bases conjugades. Considerem un àcid feble  $\text{HA}$  que es 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  $\text{A}^-$  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:

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

### 3.3 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).** Iguala les següents reaccions.

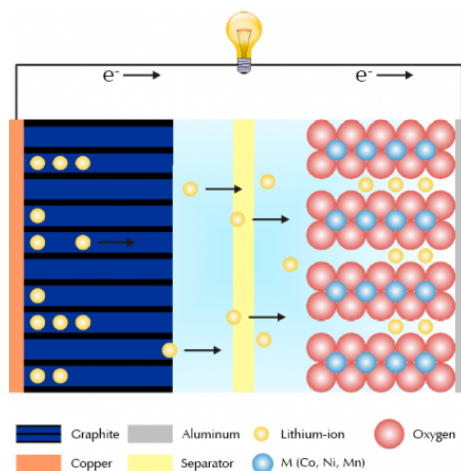
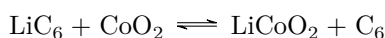
Pista: quan hakis d'afegir hidrogen, fes-ho en forma de protons  $H^+$ .

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).** Iguala la reacció entre en benzal-dehid 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).** Iguala 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:





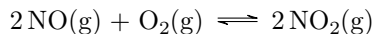
Escriu les dues mitges reaccions i fes-hi el balanç. Calcula el potencial de cel · la a partir de la  $\Delta\epsilon^\circ$  del  $\text{Li}^+$  (-3.0V) i del  $\text{CoO}_2$  (+1.1V).

Quins valors obtindries per a la reacció que tindria lloc en una bateria de Li i  $\text{O}_2$  ( $\Delta\epsilon^\circ$  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 ( $\text{I}^-$ ) per el ió permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ) en una dissolució bàsica per formar iode molecular ( $\text{I}_2$ ) i òxid de manganès(IV) ( $\text{MnO}_2$ ). (Adaptat de [3]).

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

**Exercici 8 (Equilibri NO[3]).** Es va estudiar el següent procés en equilibri a 230°C:

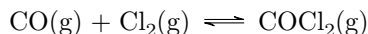


En un experiment es va trobar que les concentracions d'equilibri de les espècies reactives són:

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

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

**Exercici 9 (Equilibri  $\text{COCl}_2$ ).** El clorur de carbonil ( $\text{COCl}_2$ ), 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:

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

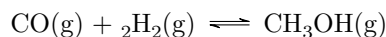
Calcula la constant d'equilibri ( $K_c$ ) de la reacció a aquesta temperatura.

**Exercici 10 (Equilibri  $\text{PCl}_5$  [3]).** 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  $\text{PCl}_5$  i  $\text{PCl}_3$  són de 0,875 atm i 0,463 atm, respectivament, quina és la pressió parcial a l'equilibri del  $\text{Cl}_2$  a aquesta temperatura?

**Exercici 11 (Equilibri  $\text{CH}_3\text{OH}$  [3]).** El metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 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?

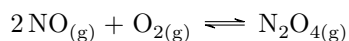
**Exercici 12 (Equilibri  $\text{CaCO}_3$  [3]).** En el següent equilibri heterogeni:



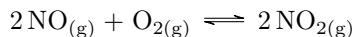
La pressió de  $\text{CO}_2$  és de 0,236 atm a 800 °C. Calcula: a)  $K_p$  b)  $K_c$  per a la reacció a aquesta temperatura.

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

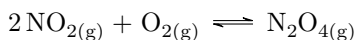
**Exercici 14 ().** Escriu la constant d'equilibri de la reacció



a partir de les de les reaccions



i

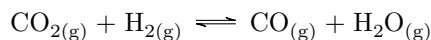


**Exercici 15 ()**. La constant d'equilibri de la reacció d'isomerització entre l'*n*-butà i l'isobutà és 2.5. Representa gràficament la tendència del sistema en funció de diverses concentracions inicials de cadascuna de les dues substàncies.

**Exercici 16 ()**. Fes una interpretació similar per al cas de la reacció de dissociació del sulfat de bari en els seus components iònics.

**Exercici 17 ()**. La constant d'equilibri de la dissociació del  $\text{NH}_4\text{HS}$  sòlid en amoniac i sulfur d'hidrogen és de  $0.11 \text{ atm}^2$ . Si posem una mica d'aquest sòlid en un recipient tancat que conté amoniac a una pressió de  $0.5 \text{ atm}$ . Quina és la pressió final del sistema un cop assolit l'equilibri?

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



a  $690\text{K}$  és  $0.10$ . Quina és la pressió d'equilibri del sistema si barregem  $0.5 \text{ mol}$  de  $\text{CO}_2$  i  $0.5 \text{ mol}$  de  $\text{H}_2$  en un recipient de  $5 \text{ l}$  a  $690\text{K}$ ? 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 (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 21 (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 22 (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  $\text{Zn}^{2+}$  queda a una concentració de 0.5 M?

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] 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).
- [3] 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](https://www-ingebook-com.biblioremot.uvic.cat/ib/NPcd/IB_BooksVis?cod_primaria=1000187&codigo_libro=10619) (cons. 09-03-2025).