

# DOCÈNCIA PA2

## FONAMENTS DE QUÍMICA

<b>Professorat</b>	Anna Pla Quintana
	Josep Maria Luís Luís
	Miquel Costas Salgueiro

16-nov	17-nov	18-nov	19-nov	20-nov
			Eq. Redox <b>Teoria</b>	Eq. Redox <b>Teoria</b>
23-nov	24-nov	25-nov	26-nov	27-nov
Eq. Redox <b>Problemes</b>	Eq. Redox <b>Problemes</b>	Diagrames <b>Teoria</b>	Diagrames <b>Teoria</b>	Diagrames <b>Teoria</b>
30-nov	01-dic	02-dic	03-dic	04-dic
Diagrames <b>Teoria APQ</b>	Diagrames <b>Problemes</b>	Diagrames <b>Problemes</b>	Gasos <b>Teoria</b>	Gasos <b>Problemes</b>
07-dic	08-dic	09-dic	10-dic	11-dic
Gasos <b>Problemes</b>		Cinètica <b>Teoria</b>	Cinètica <b>Teoria</b>	Cinètica <b>Problemes</b>
14-dic	15-dic	16-dic	17-dic	18-dic
Cinètica <b>Problemes</b>	Simetria <b>Teoria</b>	Simetria <b>Teoria</b>	Simetria <b>Teoria</b>	Simetria <b>Teoria</b>
20-dic	21-dic	22-dic	23-dic	24-dic
Simetria <b>Teoria</b>	Simetria <b>Problemes</b>	Simetria <b>Problemes</b>		

# Bloc 8. Equilibris en solució

## 8.5 Equilibris de transferència d'electrons.

Concepte d'oxidació-reducció

Nombre d'oxidació

Igualació de reaccions redox: mètode de l'ió-electró

Piles electroquímiques: components i notació de les piles

FEM d'una pila. Potencials estàndard de reducció

Relació entre  $\varepsilon^0$ ,  $\Delta G^0$  i  $K$

Condicions no estàndard. Equació de Nernst

Electròlisi

# Concepte d'oxidació - reducció

Una substància s'**oxida** quan cedeix electrons i es **redueix** quan accepta electrons.

Una reacció **d'oxidació-reducció o redox** és aquella en la qual es produeix una transferència d'electrons:



Semirreacció d'oxidació

Zn perd electrons: s'oxida; és l'**agent reductor**



Semirreacció de reducció

$\text{Cu}^{2+}$  guanya electrons: es redueix; és l'**agent oxidant**

# Nombre d'oxidació

En una reacció redox, de transferència d'electrons, varien els nombres d'oxidació dels elements que pateixen l'oxidació i la reducció.

El **nombre d'oxidació** d'un àtom en una molècula o ió és la càrrega elèctrica fictícia que adquiriria en el supòsit que tots els enllaços covalents que forma es polaritzessin fins a l'extrem de ionitzar-se.

Espècies monoatòmiques: Diferència entre el nombre atòmic de l'element i el nombre d'electrons a l'escorça. Càrrega neta de l'element.

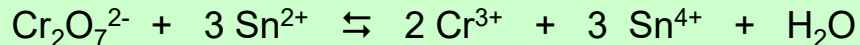
# Nombre d'oxidació

## Espècies poliatòmiques:

1. El nombre d'oxidació de l'oxigen combinat és  $-2$  excepte en els peròxids, en què és  $-1$ .
2. El nombre d'oxidació de l'hidrogen combinat és  $+1$  excepte en els hidrurs metàl·lics, en què és  $-1$ .
3. El nombre d'oxidació dels àtoms dels metalls combinats coincideix amb la seva valència iònica. Els metalls alcalins sempre tenen nombre d'oxidació  $+1$  i els alcalinoterris  $+2$ .
4. En els halurs, el nombre d'oxidació de l'halogen és  $-1$ .
5. En els sulfurs, el nombre d'oxidació del sofre és  $-2$ .
6. La suma algebraica dels nombres d'oxidació de tots els àtoms d'un compost neutre és igual a zero.
7. La suma algebraica dels nombres d'oxidació de tots els àtoms d'un ió és igual a la càrrega de l'ió.

**Exercici 8.53.** Quin és el nombre d'oxidació del fòsfor en el  $\text{HPO}_4^{2-}$ ? I a la fosfina?

**Exercici 8.54.** Quin element s'oxida i quin es redueix en el procés redox següent?



# Igualació de reaccions redox

## Mètode del ió-electró

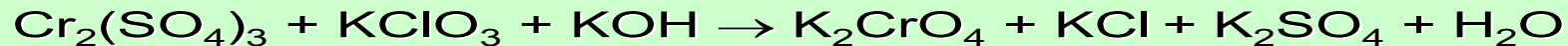
1. Determinem el nº d'oxidació dels elements i identifiquem quins s'oxiden i quins es redueixen.
2. Separem la reacció global en dues semireaccions, una d'oxidació i una altra de reducció, escrites en forma iònica.
3. Per a cada semireacció, igualem el nº d'àtoms que s'oxiden o es redueixen.
4. Segons el medi:
  - Àcid: - s'igualen els O afegint  $\text{H}_2\text{O}$  on calgui
  - s'igualen els H afegint  $\text{H}^+$  on calgui
  - Bàsic: - s'igualen els O afegint  $2 \text{OH}^-$  on calgui i  $\text{H}_2\text{O}$  a l'altra banda.
  - s'igualen els H afegint  $\text{H}_2\text{O}$  on calgui i  $\text{OH}^-$  a l'altra banda.
5. Igualar les càrregues afegint els  $e^-$  que calguin.
6. El nombre d'electrons perduts pel reductor = nombre d'electrons guanyats per l'oxidant. Per això es multipliquen les semireaccions pel coeficient mínim
7. Sumem les semireaccions (equació iònica).
8. Escrivim, si cal, l'equació molecular considerant els ions espectadors.

# Igualació de reaccions redox

## Mètode del ió-electró

Igualau mitjançant el mètode del ió-electró la reacció de l'àcid nítric amb àcid clorhídric per donar clor i monòxid de nitrogen (NO).

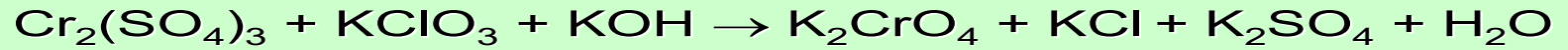
**Exercici 8.55.** Igualau la reacció següent utilitzant el mètode del ió-electró:



Igualau mitjançant el mètode del ió-electró la reacció de l'àcid nítric amb àcid clorhídric per donar clor i monòxid de nitrogen (NO).

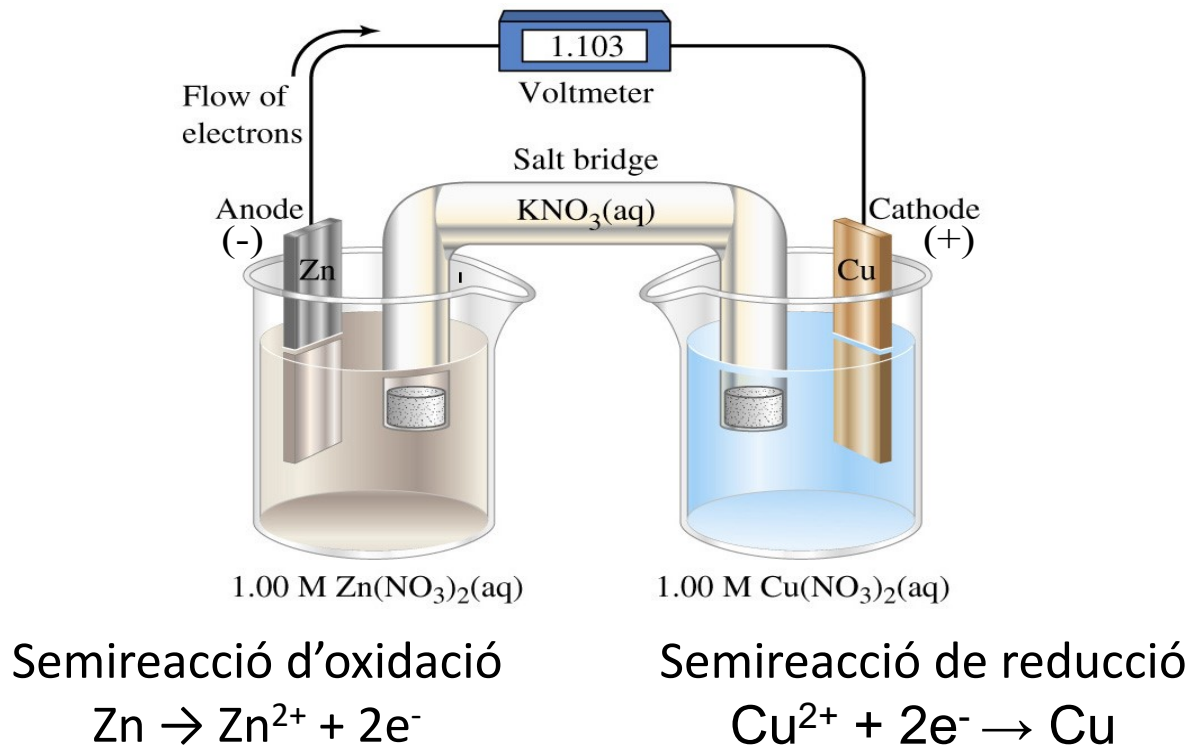


**Exercici 8.55.** Iguaieu la reacció següent utilitzant el mètode del ió-electró:



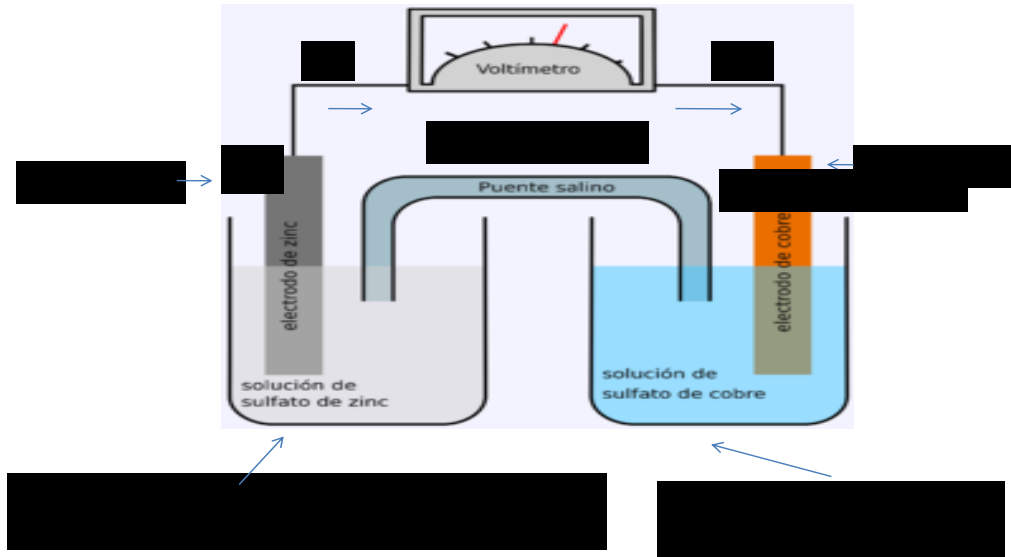
# Piles electroquímiques

Una **pila electroquímica** és un dispositiu experimental amb el qual es pot generar electricitat mitjançant una reacció química.

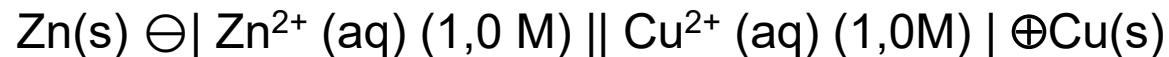


# Piles electroquímiques

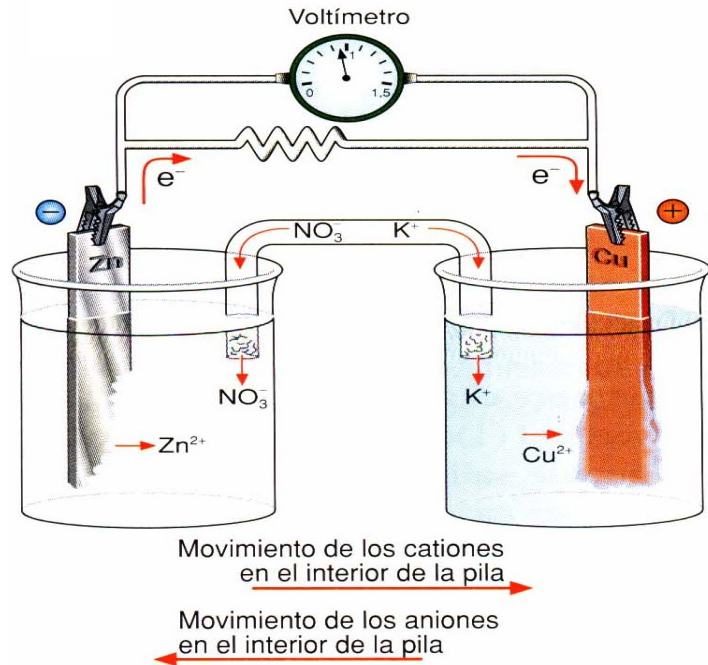
**Exercici 8.56.** Escriviu la notació de la pila de la figura 8.5.1.



Elèctrode $\ominus$ (ànode)	Dis. del compart. on té lloc l'oxidació (Conc)	Dis. del compart. on té lloc la reducció (Conc)	$\oplus$ Elèctrode (càtode)
--------------------------------	--	---	--------------------------------



# FEM d'una pila. Potencials estàndard de reducció



La força que fa moure els electrons de l'ànode cap al càtode és el que anomenen **potencial de cel·la** o **força electromotriu (FEM,  $\varepsilon$  o  $\Delta E$ )**. Depèn de la naturalesa de la reacció redox i de les concentracions de les espècies implicades.

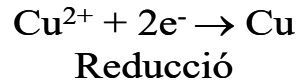
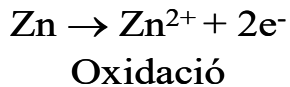
**Potencial estàndard ( $\varepsilon^0$  o  $\Delta E^0$ )** de la pila és el que es mesura quan les espècies en solució tenen concentració 1M i els gasos es troben a la pressió d'1 atm.

$$W_{\text{elèctric}} = -q \varepsilon^0$$

$$q = n F ; F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

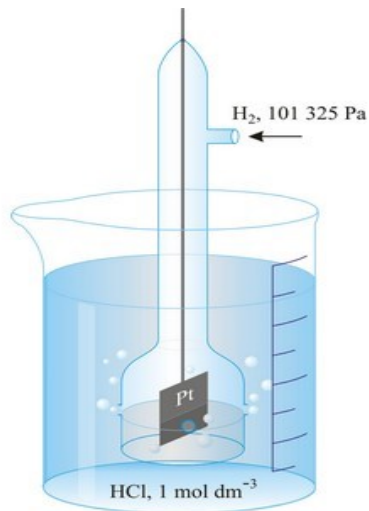
$$\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{red}}^0 + \varepsilon_{\text{ox}}^0$$

**$\varepsilon^0$  pila es mesura amb un voltímetre  
 $\varepsilon^0$  semipila no es pot mesurar!!**



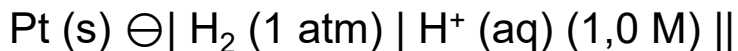
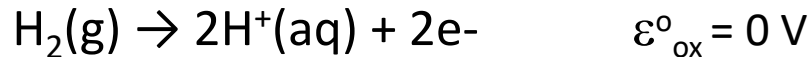
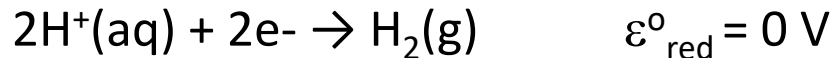
# FEM d'una pila. Potencials estàndard de reducció

Per tal de poder donar valors de potencial a les semipiles s'assigna arbitràriament un potencial de zero unitats a l'**elèctrode estàndard d'hidrogen** i per assignar el potencial de les altres semipiles es mesura el voltatge que generen en una pila quan estan combinats amb el d'hidrogen.

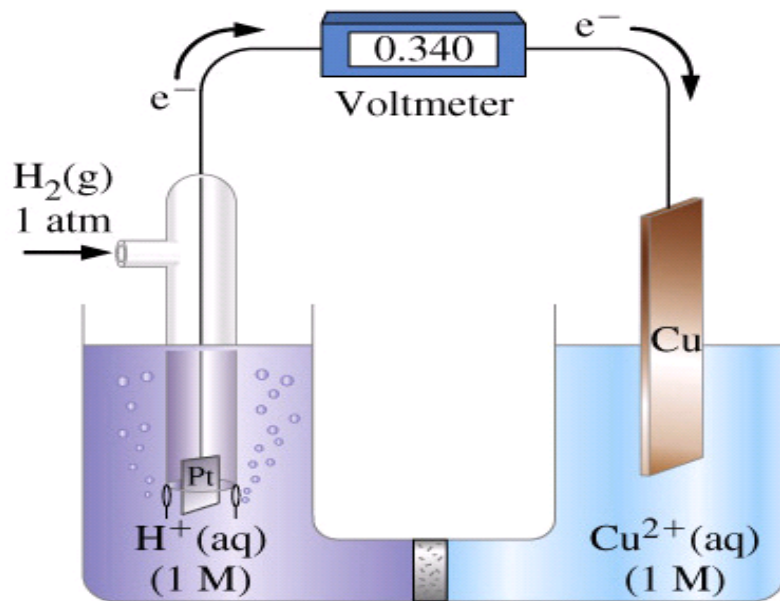


Elèctrode de referència: EEH (SHE)

Condicions estàndard:  $[ ] = 1,0 \text{ M}$ ,  $P_i = 1 \text{ atm}$



# FEM d'una pila. Potencials estàndard de reducció



oxidació



reducció



$$\varepsilon^0 = \varepsilon^0_{\text{red}} + \varepsilon^0_{\text{ox}}$$

$$0.340 \text{ V} = \varepsilon^0_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \varepsilon^0_{\text{ox}}(\text{H}_2/\text{H}^+)$$

$$\varepsilon^0_{\text{ox}}(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0 \text{ V}$$

$$\varepsilon^0_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.340 \text{ V}$$

Seguint aquest procediment s'han calculat els potencials estàndard de molts parells redox i s'han tabulat. Per conveni s'han expressat en termes de **potencials estàndard de reducció**.

# FEM d'una pila. Potencials estàndard de reducció

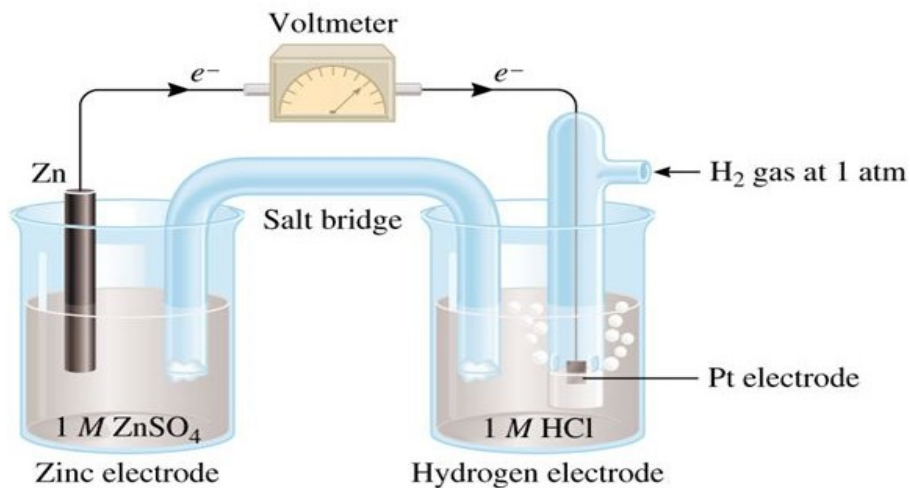
$$\varepsilon^0 = \varepsilon^0_{\text{red}} + \varepsilon^0_{\text{ox}}$$

$$0.76 \text{ V} = \varepsilon^0_{\text{red}}(\text{H}^+/\text{H}_2) + \varepsilon^0_{\text{ox}}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$$

$$\varepsilon^0_{\text{ox}}(\text{H}_2/\text{H}^+) = \varepsilon^0_{\text{red}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

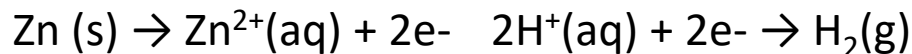
$$\varepsilon^0_{\text{ox}}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0.76 \text{ V}$$

$$\varepsilon^0_{\text{red}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$$



oxidació

reducció



# FEM d'una pila. Potencials estàndard de reducció

Sistema	Semireacció	E° (V)
Li <sup>+</sup> / Li	Li <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → Li	-3,04
K <sup>+</sup> / K	K <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → K	-2,92
Ca <sup>2+</sup> / Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ca	-2,87
Na <sup>+</sup> / Na	Na <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → Na	-2,71
Mg <sup>2+</sup> / Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Mg	-2,37
Al <sup>3+</sup> / Al	Al <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Al	-1,66
Mn <sup>2+</sup> / Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Mn	-1,18
Cr <sup>2+</sup> / Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cr	-0,91
Zn <sup>2+</sup> / Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Zn	-0,76
Cr <sup>3+</sup> / Cr <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Cr <sup>2+</sup>	-0,41
Fe <sup>2+</sup> / Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Fe	-0,41
Cd <sup>2+</sup> / Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cd	-0,40
Ni <sup>2+</sup> / Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ni	-0,25
Sn <sup>2+</sup> / Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Sn	-0,14
Pb <sup>2+</sup> / Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Pb	-0,13
H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>	2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	0,00
Cu <sup>2+</sup> / Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cu	0,34
I <sub>2</sub> / I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 I <sup>-</sup>	0,53
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2 H <sub>2</sub> O + 3 e <sup>-</sup> → MnO <sub>2</sub> + 4 OH <sup>-</sup>	0,53
Hg <sup>2+</sup> / Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Hg	0,79
Ag <sup>+</sup> / Ag	Ag <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → Ag	0,80
Br <sub>2</sub> / Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Br <sup>-</sup>	1,07
Cl <sub>2</sub> / Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Cl <sup>-</sup>	1,36
Au <sup>3+</sup> / Au	Au <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Au	1,50
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sup>+</sup> + 5 e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 2 H <sub>2</sub> O	1,51

Les espècies més reductores que l'hidrogen (amb més tendència a oxidar-se) tenen potencials de reducció negatius.

Les espècies més oxidants que l'hidrogen (amb més tendència a reduir-se) tenen potencials de reducció positius.



# FEM d'una pila. Potencials estàndard de reducció

$$\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{red}}^0 + \varepsilon_{\text{ox}}^0$$

Donat que tenim tabulats els potencials estàndard de reducció, la fem de la pila es calcula com:

$$\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{red(càtode)}}^0 - \varepsilon_{\text{red(ànode)}}^0$$

[reducció]                      [oxidació]

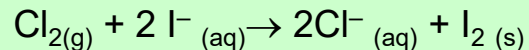
**INDEPENDENTMENT  
DEL NOMBRE  
D'ELECTRONS!!!**

La reacció espontània serà aquella en que es redueixi l'espècie que tingui un potencial de reducció més alt, per tant la que tingui un potencial positiu.

$$\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{red(càtode)}}^0 - \varepsilon_{\text{red(ànode)}}^0 > 0$$

$$\Delta G^0 = -nF \varepsilon^0 \quad ; \quad \Delta G^0 < 0 \text{ ESPONTÀNIA}$$

**Exercici 8.57.** Utilitzeu els valors de  $\epsilon^0$  de la taula 8.5.1 per determinar si serà espontània la reacció redox:



Sistema	Semireacció	$E^0$ (V)
Li <sup>+</sup> / Li	Li <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → Li	-3,04
K <sup>+</sup> / K	K <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → K	-2,92
Ca <sup>2+</sup> / Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ca	-2,87
Na <sup>+</sup> / Na	Na <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → Na	-2,71
Mg <sup>2+</sup> / Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Mg	-2,37
Al <sup>3+</sup> / Al	Al <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Al	-1,66
Mn <sup>2+</sup> / Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Mn	-1,18
Cr <sup>2+</sup> / Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cr	-0,91
Zn <sup>2+</sup> / Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Zn	-0,76
Cr <sup>3+</sup> / Cr <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Cr <sup>2+</sup>	-0,41
Fe <sup>2+</sup> / Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Fe	-0,41
Cd <sup>2+</sup> / Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cd	-0,40
Ni <sup>2+</sup> / Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ni	-0,25
Sn <sup>2+</sup> / Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Sn	-0,14
Pb <sup>2+</sup> / Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Pb	-0,13
H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>	2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	0,00
Cu <sup>2+</sup> / Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cu	0,34
I <sub>2</sub> / I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 I <sup>-</sup>	0,53
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2 H <sub>2</sub> O + 3 e <sup>-</sup> → MnO <sub>2</sub> + 4 OH <sup>-</sup>	0,53
Hg <sup>2+</sup> / Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Hg	0,79
Ag <sup>+</sup> / Ag	Ag <sup>+</sup> + 1 e <sup>-</sup> → Ag	0,80
Br <sub>2</sub> / Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Br <sup>-</sup>	1,07
Cl <sub>2</sub> / Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Cl <sup>-</sup>	1,36
Au <sup>3+</sup> / Au	Au <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Au	1,50
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sup>+</sup> + 5 e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 2 H <sub>2</sub> O	1,51

### R-3. 3a prova curs 2011/12

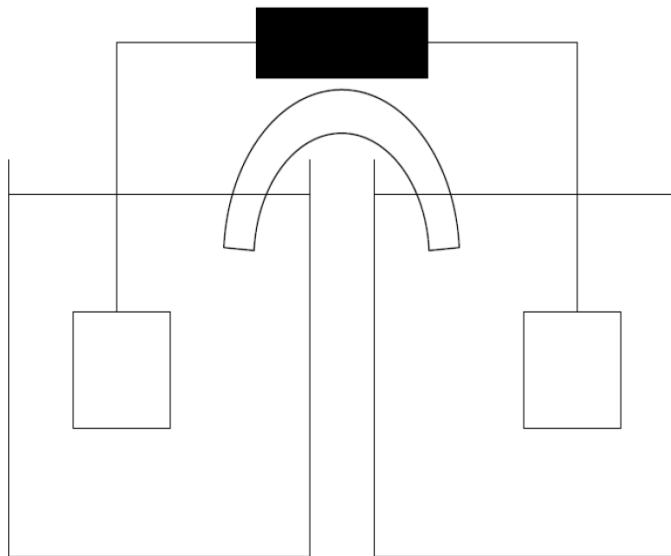
R-3) (10 punts) Donades les dades de la taula següent, contesteu les qüestions que es proposen a continuació:

Sistema	Semireacció	$\varepsilon^0$ (volts)
$\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$	+1.808
$\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$	+1.61
$\text{Br}_2 / \text{Br}^-$	$\text{Br}_{2(\text{l})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-_{(\text{aq})}$	+1.087
$\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Hg}_{(\text{l})}$	+0.79
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0.339
$\text{V}^{3+} / \text{V}^{2+}$	$\text{V}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}_{(\text{aq})}$	-0.256
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_{(\text{s})}$	-1.185
$\text{Ti}^{2+} / \text{Ti}$	$\text{Ti}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}_{(\text{s})}$	-1.628

- a) De les espècies representades a la taula, quin és el millor agent oxidant?
- b) Quines substàncies, de les representades a la taula, reduirien  $\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$  a  $\text{Hg}_{(\text{l})}$  en condicions estàndard?
- c) Quina combinació de semireaccions donaria una pila electroquímica amb una major potencial de cel·la en condicions estàndard? Quin valor de  $\varepsilon^0$  tindria la pila? Escriu l'equació redox igualada que es donaria en aquesta pila.

### R-3, 3a prova curs 2011/12

- d) Completa el diagrama que s'adjunta d'una pila electroquímica amb les dades que s'obtidrien emprant els sistemes  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  en condicions estàndard: indicar les semireaccions que es donen a cada compartiment, totes les substàncies presents a cada compartiment i la seva concentració, el sentit del moviment dels electrons i dels ions. Considereu que tenim un pont salí de clorur potàssic.



- e) Si amb els dos sistemes anteriors ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ) es volgués construir una cuba electrolítica, quin seria el voltatge mínim que caldria aplicar per tal d'invertir el sentit de la circulació d'electrons i provocar la precipitació de coure metàl·lic?

## Relació entre $\varepsilon^0$ , $\Delta G^0$ i K

$\Delta G^0 < 0 \Rightarrow$  espontània

$$\Delta G^0 = -n F \varepsilon^0$$

$$\Delta G^0 = -R T \ln K$$



$$-n F \varepsilon^0 = -R T \ln K$$

$$\varepsilon^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$$

I si substituïm:

$$T = 298 \text{ K}$$

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

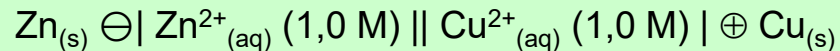
$$R = 8,32 \text{ J/K mol}$$

$$\ln K = 2,302 \log K$$

$$\varepsilon^0 = \frac{0,059}{n} \log K$$

# Relació entre $\varepsilon^0$ , $\Delta G^0$ i K

**Exercici 8.58.** Determineu per a la pila



el valor de  $\Delta G^0$ . Utilitzeu els valors de  $\varepsilon^0$  de la taula 8.5.1.

**Exercici 8.59.** Quin valor té la constant d'equilibri del procés redox del problema anterior?

# Condicions no estàndard. Equació de Nernst

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^0 = -n F \varepsilon^0 \\ \Delta G = -n F \varepsilon \end{array} \right\}$$

$$-n F \varepsilon = -n F \varepsilon^0 + RT \ln Q$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - RT/nF \ln Q$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

$$R = 8,32 \text{ J/K mol}$$

$$\ln K = 2,302 \log K$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,059}{n} \log Q$$

**Equació de Nernst**

A l'equilibri: Q=K

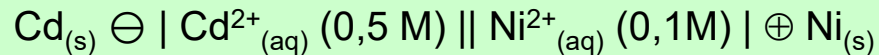
$$\varepsilon^0 = \frac{0,059}{n} \log K$$

i  $\varepsilon = 0$  volts

**la pila deixa de funcionar!**

# Condicions no estàndard. Equació de Nernst

**Exercici 8.60.** Determineu el valor de  $\varepsilon$  (fem) per la pila:



**3a prova curs 2010/11**

**R-4)** (5 punts) Una cel·la està formada per un elèctrode de magnesi en una dissolució de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  1,0 M i un elèctrode de plata en solució de  $\text{AgNO}_3$  0,1 M. Calculeu la f.e.m. de la pila a 25°C.

Dades:  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0,80 \text{ V}$  ;  $E^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})= -2,37 \text{ V}$  . Eq. de Nernst



# Condicions no estàndard. Equació de Nernst

## Aplicació de l'equació de Nernst a una semipila

Dependència del potencial de reducció de la concentracions de les espècies oxidada i reduïda del parell redox.

$$\begin{array}{l} A_{\text{ox}} + n_A e^- \longrightarrow A_{\text{red}} \quad \varepsilon_A^\circ \\ \varepsilon_{A_{\text{ox}} / A_{\text{red}}} = \varepsilon_{A_{\text{ox}} / A_{\text{red}}}^\circ - \frac{0,059}{n_A} \log \frac{[A_{\text{red}}]}{[A_{\text{ox}}]} \\ \varepsilon_{A_{\text{ox}} / A_{\text{red}}} = \varepsilon_{A_{\text{ox}} / A_{\text{red}}}^\circ + \frac{0,059}{n_A} \log \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{red}}]} \end{array}$$

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

# Condicions no estàndard. Equació de Nernst

## Aplicació de l'equació de Nernst a una semipila

**Exercici 8.61.** Calcular el potencial d'un elèctrode de platí en un medi de HCl 0,1 M,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  0,05 M i  $\text{Cr}^{3+}$  1,5 M.

# Electròlisi

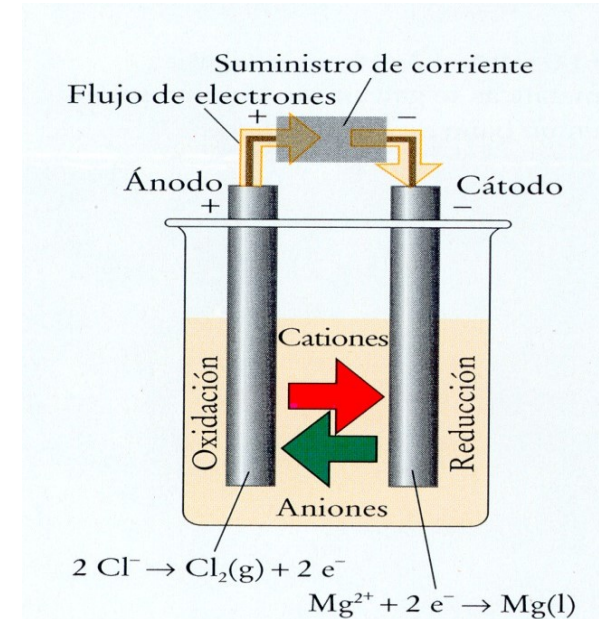
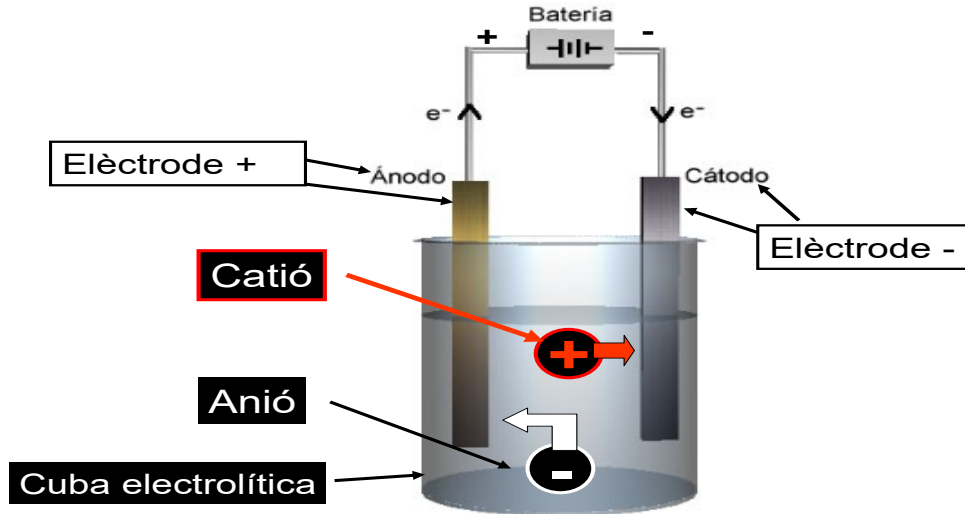
Corrent elèctric



Reacció química (no espontània)

Aplicacions industrials:

- 1- Obtenció de productes químics (ex. Na i  $\text{Cl}_2$  a partir de NaCl)
- 2- Purificació de substàncies (ex. purificació de Cu).
- 3- Recobriments metàl·lics (ex. ferro galvanitzat)



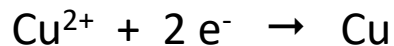
# Electròlisi

## Lleis de Faraday

**Primera llei:** Les masses de les substàncies dipositades o alliberades en cada elèctrode durant una electròlisi són proporcionals a la quantitat d'electricitat que ha passat a través de la cel·la electrolítica.

**Segona llei:** Per a una mateixa quantitat de corrent elèctric, les masses dipositades en els elèctrodes són proporcionals als equivalents químics de les substàncies.

$$Q_e N_A = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol} = 96485 \text{ C / mol} = 1 \text{ Faraday}$$



Un mol d'electrons reduirà 1 mol de  $\text{Ag}^+$

$\frac{1}{2}$  mol de  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\frac{1}{3}$  mol de  $\text{Al}^{3+}$

Normalment no mesurem directament la càrrega elèctrica, el que es mesura és la intensitat. Així la càrrega que passa per una cel·la:

$$q = I \cdot t$$

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ s}$$

# Electròlisi

**Exercici 8.62.** Un corrent de 4 ampers circula durant 1 hora i 10 minuts per de dues cel·les electrolítiques que contenen, respectivament, sulfat de coure (II) i clorur d'alumini : a) Escriviu les reaccions que es produeixen en el càtode i b) Calculeu els grams de coure i alumini metàl·lics que s'hauran dipositat. Dades: Cu = 63,5 i Al = 27,0.

*Resposta: 5,53 g de Cu i 1,57 g d'Al.*

**Prova recuperable. Curs 2010/11.**

**6)** (5 punts) ¿Quina intensitat de corrent ha de tenir una cel·la electrolítica que diposita 12,16 g de ferro en el càtode en 2,5 hores, quan es fa passar per una dissolució de clorur de ferro (III)?

Dibuixa l'esquema de la cel·la electrolítica formada per aquest càtode i un ànode de Zn/Zn<sup>2+</sup>

Dades: PA(Fe) = 55,85 g/mol; F=96485 C ;  $I = Q / t$

## Cinquena prova de química. Part recuperable. Curs 2012/13

**R-5)** (10 punts) Considera la pila  $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}||\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}$  i respon de manera raonada a les qüestions que segueixen:

- a) Escriviu les reaccions igualades (en medi àcid) per a cada elèctrode així com la reacció total.
- b) Calculeu el valor de la seva FEM a 25 °C si la concentració de totes les espècies és 1 M.
- c) Calculeu el valor de la FEM si la concentració de protons és 0.1 M i la dels restants ions és 0.01 M.
- d) Calculeu el valor de  $\Delta G^0$  i el de la constant d'equilibri.

Dades:  $\varepsilon^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$  ;  $\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$

## Setena prova de química. Part recuperable. Curs 2009/10

- 3) Justifica si el cobalt sòlid reduirà el  $\text{Fe}^{2+}$  a ferro metàl·lic de manera espontània a 298 K si es disposa d'una dissolució que ja conté  $\text{Co}^{2+}$  de concentració igual a 0.15 M i de  $\text{Fe}^{2+}$  0.68 M.

Dades:  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$   
 $E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.28 \text{ V}$