

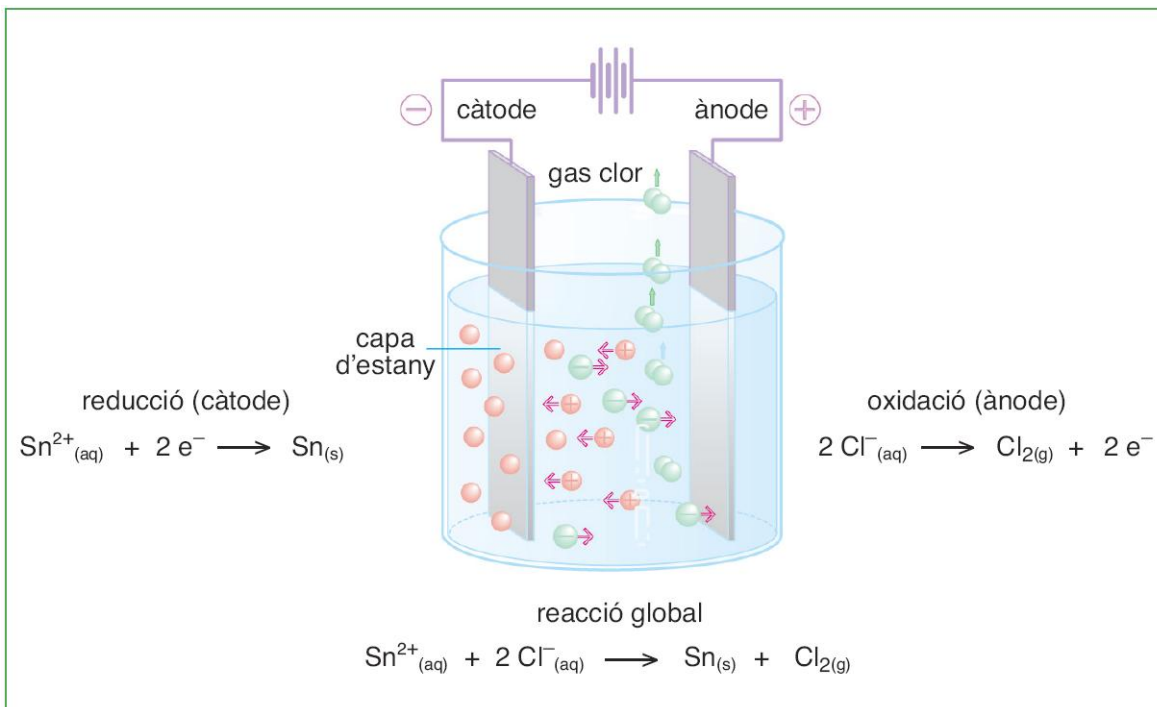
QUÍMICA 2 BATXILLERAT

Unitat 9 APLICACIONES DE LES REACCIONS REDOX



Electròlisi (I)

Una **ELECTRÒLISI** és un procediment en el que utilitzem l'electricitat per a obtenir substàncies químiques diferents de les inicials. La paraula electròlisi es va crear quan es va descobrir que el pas del corrent elèctric a través de determinades substàncies conductores (solucions aquoses, sals foses) permet de descompondre-les.



Electròlisi amb diferents compostos. Mostra el resultat de cada cas una vegada s'activa la connexió al corrent elèctric.

<http://myweb.tiscali.co.uk/chemteach/swf/electrolysis2.swf> (en anglès)

Electròlisi (II)

PRIMERA LLEI DE FARADAY: la massa de substància que es genera als elèctrodes d'una cubeta electrolítica és directament proporcional a la quantitat de corrent que hi circula.

La càrrega d'un mol d'electrons expressada en el SI (en coulombs, C) és:

$$1\text{mole}^- \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{e}^-}{1\text{mole}^-} \cdot \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}}{1\text{e}^-} = 96.488 \text{C} \approx \mathbf{96.500 \text{C}}$$

Aquesta quantitat de càrrega es coneix amb el nom de **constant de Faraday**.

SEGONA LLEI DE FARADAY: la massa de la substància que es redueix o s'oxida en un elèctrode per a una quantitat determinada de corrent està determinada per la relació estequiomètrica entre la substància i el nombre d'electrons de la semireacció considerada.

ELECTRÒLISI DE L'AIGUA. L'aigua no condueix el corrent elèctric, perquè pràcticament no es dissocia en ions ($K_w=10^{-14}$ a 25 °C). Per tant, per fer l'electròlisi de l'aigua, cal afegir-hi algun electròlit per aconseguir que la dissolució resultant condueixi el corrent.

Animació en castellà demostrativa de l'electròlisi de l'aigua. Es poden observar els volums de gas (H_2 i O_2) que es formen.

<http://www.gobiernodecanarias.org/educacion/3/Usrn/lentiscal/1-CDQuimica-TIC/Videos/02electrolisisagua.exe>

Electròlisi (III)

APLICACIONS DE L'ELECTRÒLISI

Recobriments de la superfície d'un metall amb un altre metall

El metall que queda en la posició més exterior pot tenir funció protectora contra la corrosió, com en els cromats, o funció estètica, com els xapats amb or o plata.

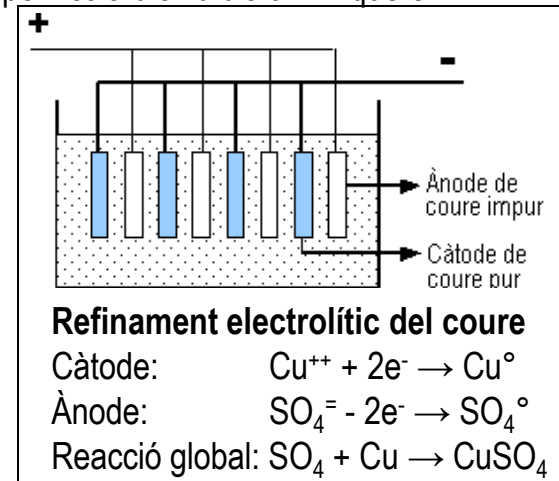
En el cas de l'alumini, l'electròlisi s'empra en el procés que es coneix amb el nom d'anodització. En aquest procés l'alumini actua com a ànode en una cel·la electrolítica i es recobreix d'una fina pel·lícula d'òxid d'alumini que el protegirà de la corrosió.

Refinament electrolític.

Per purificar metalls, donat que en l'electròlisi el metall i les impureses de l'ànode passen a la solució, però en el càtode només s'hi diposita el metall. Per exemple, per recuperar el coure d'una làmina amb impureses es pot fer una electròlisi en què el càtode sigui un fil de coure pur; l'ànode, la làmina impura, i la solució electrolítica, una dissolució d'hidrogen sulfat de coure(II). En aplicar una diferència de potencial, el coure de l'ànode es diposita al càtode i s'obté coure pur.

Obtenció d'elements químics

Sobretot els metalls alcalins, ja que pel seu caràcter marcadament reductor sempre es troben en forma oxidada a la natura. L'obtenció de magnesi, calci, sodi i alumini es fa per reducció electrolítica de les sals foses d'aquests metalls. Industrialment s'obté clor (Cl_2) a partir de l'electròlisi d'una dissolució de NaCl concentrada (salmorra). L'inconvenient d'emprar aquest mètode és que sempre es descarrega una petita proporció de mercuri del càtode en les dissolucions de sortida i en els productes i, per tant, s'han de tractar perquè el mercuri és molt contaminant.



Cel·les galvàniques

Existeixen processos redox que són espontanis. En aquests, a partir d'una reacció redox, s'obté energia elèctrica.

El dispositiu mitjançant el qual obtenim energia elèctrica a partir d'una reacció química s'anomena **generador** o **cel·la galvànica**, i es coneix popularment amb el nom de **pila**.

Animació explicativa d'una cel·la galvànica Daniell (Zn/Cu) (en castellà)
<http://www.gobiernodecanarias.org/educacion/3/Usrn/lentiscal/1%2DCDQuimica%2DTIC/FlashQ/Redox/01celulagalvanica-daniell.swf>

! Polaritat dels elèctrodes segons el tipus de procés:

	Electròlisi	Pila
Ànode	Oxidació (+)	Oxidació (-)
Càtode	Reducció (-)	Reducció (+)

Tipus d'elèctrodes en una pila

Depenen de la naturalesa del parell redox implicat en cada semireacció:

- **Un metall i l'ió metàl·lic corresponent:** el mateix metall fa d'elèctrode. És el cas de la làmina de Zn i Cu de la pila Daniell.
- **Dos ions en dissolució:** es necessita un element conductor que permeti el pas d'electrons, però que sigui inert a la reacció (elèctrodes inerts) com el grafit i el platí.
- **Una espècie iònica en dissolució i un gas:** s'utilitzen els anomenats elèctrodes de gasos que consisteixen en un tub de vidre amb un fil de platí a l'interior que acaba en forma de placa per augmentar la superfície de reacció. L'elèctrode s'introdueix parcialment en la dissolució i per l'orifici que hi ha a la part superior del tub de vidre, s'injecta l'element gasós, el qual es fa bombollejar a la dissolució

Força electromotriu d'una pila. Potencials normals de reducció

FORÇA ELECTROMOTRIU NORMAL (FEM) o ESTÀNDARD D'UNA PILA, E° , és la diferència de potencial que es crea entre els elèctrodes d'una pila a 25 °C, quan la concentració de les espècies químiques implicades en el procés és 1 M i la pressió de les espècies gasoses és d'1 atm.

La FEM d'una pila ve determinada per la diferència de potencial entre els elèctrodes:

$$E^\circ_{pila} = E^\circ_{càtode} - E^\circ_{ànode}$$

De manera arbitrària, es va triar com a elèctrode de referència l'elèctrode d'hidrogen i se li va assignar un potencial normal de reducció de 0 V:

$$E^\circ (H^+/H_2) = 0$$

Per tant, per calcular l' E° del càtode o de l'ànode hem de mesurar la fem de la pila formada per l'elèctrode problema o el d'hidrogen, posant aquest com a ànode o càtode segons correspongui. Aleshores:

$$E^\circ_{ànode} = -E^\circ_{pila}$$
$$E^\circ_{càtode} = E^\circ_{pila}$$

!

És important adonar-se que l'elèctrode normal d'hidrogen funciona de diferent manera en el cas del coure (ànode) que en el cas del zinc (càtode). És per aquest motiu que els potencials normals de reducció dels dos elèctrodes tenen signe diferent.

Notació de les piles

A / B ([B]) // C ([C]) / D

Ànode

Càtode

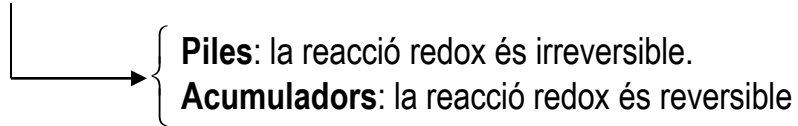
A i D són espècies reduïdes i B i C són espècies oxidades

Animació per el càlcul de la FEM (E°_{pila}) de diferents reaccions electroquímiques de forma que podem veure si seran espontànies o no. (en anglès)

http://employees.oneonta.edu/viningwj/sims/standard_potentials_s.html

Aplicacions de les cel·les galvàniques (I)

Les **cel·les galvàniques** s'utilitzen com a font d'energia elèctrica. Segons si són reversibles (recarregables) o no, tenim:



TIPUS DE CEL·LES GALVÀNIQUES

1.-Pila seca o Leclanché Està formada per un recipient cilíndric de Zn (ànode), recobert amb una pel·lícula de mercuri per la cara interna. Al centre del cilindre hi ha una barra de grafit (càtode). L'espai entre l'ànode i el càtode és omplert per una pasta formada per MnO_2 , NH_4Cl , ZnCl_2 i midó. El NH_4Cl actua com a electròlit. Té una FEM d'aproximadament 1,5 V.

2.-Pila alcalina Es basa en el model de la pila seca, però l'electròlit NH_4Cl és substituït per un de caràcter alcalí, KOH . Té una FEM d'aproximadament 1,5 V.

Vídeo explicatiu sobre el funcionament de diferents tipus de piles comercials(en castellà)

<http://www.gobiernodecanarias.org/educacion/3/Usrn/lentiscal/1-CDQuimica-TIC/Videos/Pilas.MPG>

3.-Acumulador de plom Format per unes plaques de plom enreixades, amb uns espais buits que contenen plom esponjós, que actuen com a ànode, i d'òxid de plom(IV), que actuen com a càtode. Dins de la bateria, les plaques que actuen com a ànode s'intercalen amb les que actuen com a càtode i totes dues estan immerses en una dissolució d'àcid sulfúric, que és l'electròlit. La FEM d'un acumulador de plom és de 2 V. Una bateria de cotxe conté 6 acumuladors.

Animació sobre el funcionament d'una bateria de cotxe (en anglès)

<http://www.gobiernodecanarias.org/educacion/3/Usrn/lentiscal/1%2DCDQuimica%2DTIC/DIR-Q/Redox/bateriacoeche1y2/BateriaCoches.htm>

Aplicacions de les cel·les galvàniques (II)

4.-Piles fotovoltaiques Obtenen energia elèctrica a partir d'energia lluminosa.

Animació sobre el funcionament i les aplicacions de les piles fotovoltaiques

<http://recursos.cnice.mec.es/biosfera/alumno/1bachillerato/cristalizacion/placassolar.swf> (en castellà)

5.-Piles de combustible Són generadors de corrent elèctric continu que es diferencien de les piles convencionals en que reben un subministrament continu de reactius i eliminen en continu els productes de les reaccions.

Interessant web sobre piles de combustible

<http://bibliotecnica.upc.edu/bib170/energies/Pilas/Pilas.swf> (en castellà)

Els **avantatges** d'aquest tipus de pila respecte de la resta són:

- No hi ha combustió; per tant, no és tan contaminant.
- Els vehicles que l'utilitzen són silenciosos.
- El consum i el manteniment és inferior al dels cotxes convencionals.
- L'hidrogen és el tercer element en abundància de l'escorça terrestre, encara que el trobem combinat amb l'oxigen principalment.

Els **inconvenients** de les piles de combustible són:

- Tenen un cost elevat de producció.
- Tenen un pes i un volum massa grans.
- Els catalitzadors són metalls nobles molt cars.
- Actualment, els processos d'obtenció d'hidrogen encara són massa costosos. La producció d'hidrogen s'ha d'abaratir i el seu emmagatzematge posterior ha de millorar.
- Manquen infraestructures per a la distribució de l'hidrogen.

Esponaneïtat de les reaccions redox

Una reacció redox és **espontània** quan la **FEM** (E°) de la pila que es pot construir amb els dos parells redox que la componen és **positiva**.

Per altra banda, l'espontaneïtat de qualsevol reacció química està determinada pel signe de la variació d'energia lliure o entalpia de Gibbs (ΔG°). Per tant, existeix una relació entre les dues magnituds que és:

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$$

On n és el nombre de mols d'electrons involucrats en la reacció redox i F és la constant de Faraday.

