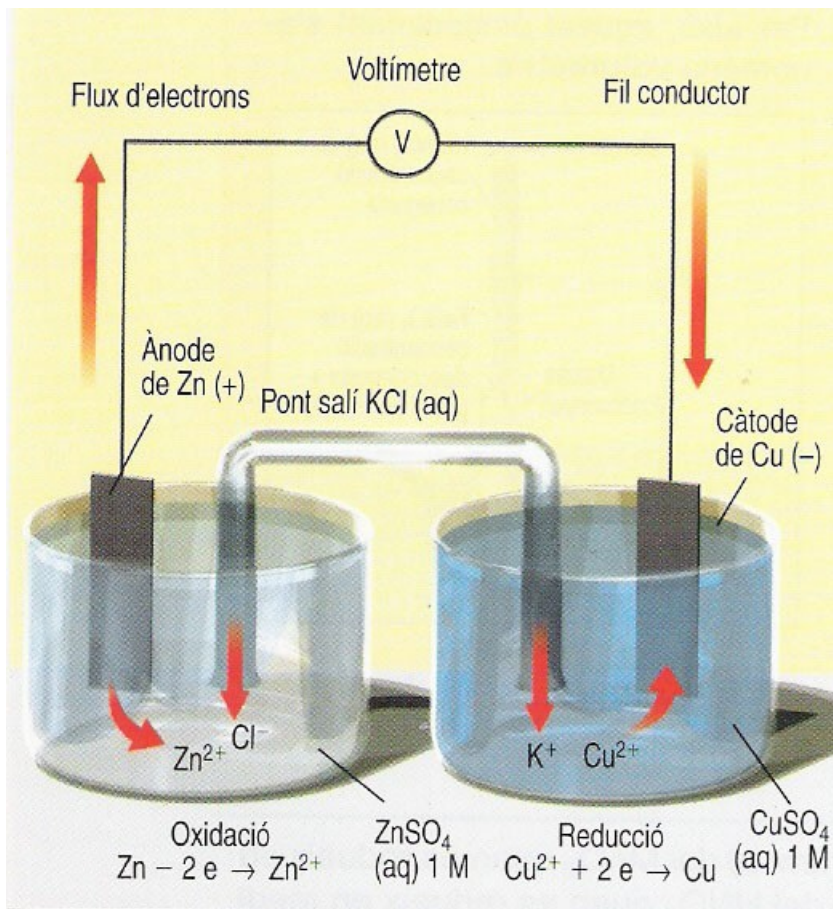
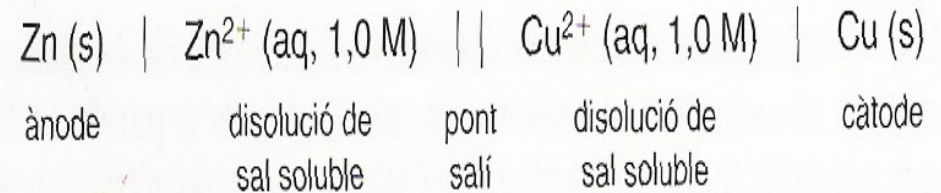


Pila voltaica



Per a expressar la composició de les piles voltaiques s'utilitza una *notació abreujada*. Per conveni, si suposem que les dues solucions utilitzades tenen una concentració 1,0 M, la notació de la *pila Daniell* descrita és la següent:



La línia | indica *separació de fase*, la superfície de l'elèctrode en contacte amb la solució.

En general podem afirmar:

- L'**ànode** és l'elèctrode en què es produeix l'**oxidació**.
- El **càtode** és l'elèctrode en què es produeix la **reducció**.
- Els electrons circulen de l'ànode al càtode pel conductor extern.
- Un elèctrode actua de càtode o d'ànode segons la naturalesa de l'altre elèctrode amb el qual forma la pila voltaica.

Potencial estàndard d'hidrogen

Si es mesura la força electromotriu de la pila descrita, essent les concentracions de les dues solucions 1,0 M i la seva temperatura 25 °C, s'observa que el voltímetre marca 1,10 V: aquesta és la *diferència de potencial* entre els dos elèctrodes.

Si coneguéssim el potencial d'un dels elèctrodes, podríem obtenir el potencial de l'altre per simple diferència; però això no es pot dur a terme perquè *és impossible mesurar el potencial d'un elèctrode aïllat*.

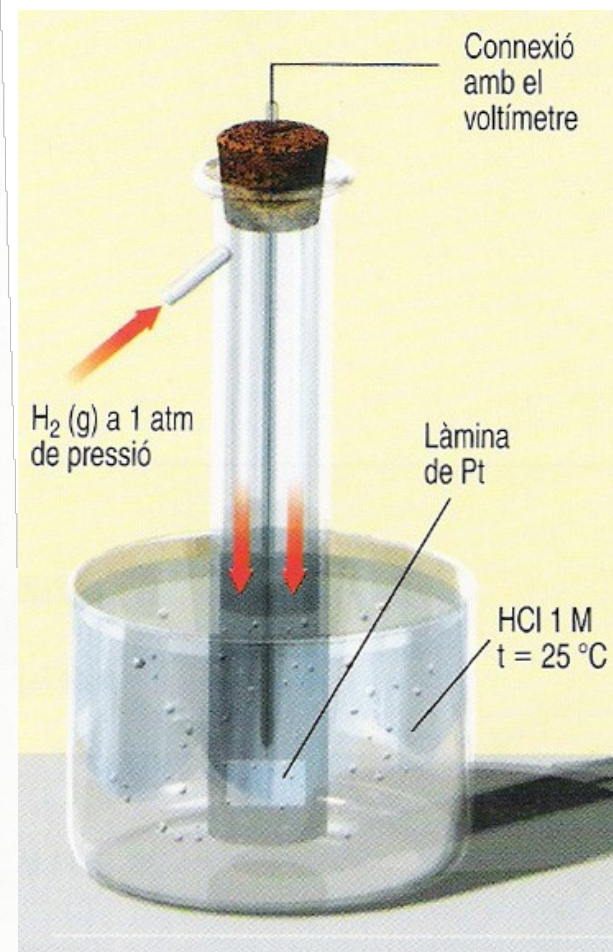
Aquesta dificultat s'ha resolt assignant un potencial arbitrari a un elèctrode determinat i mesurant el potencial dels altres respecte d'aquest elèctrode.

Per tal de dur-ho a terme, s'ha triat l'anomenat **elèctrode estàndard d'hidrogen** (fig. 3), al qual s'ha assignat el *potencial estàndard* $E^0 = 0,00 \text{ V}$, que consisteix en una làmina de platí submergida en una solució d'àcid clorhídric HCl 1,0 M a 25 °C, per la qual es bombolleja H_2 gas a pressió d'1 atm.

En la superfície de platí es duen a terme les reaccions següents:

— Quan el H_2 actua com a ànode: $\text{H}_2 (\text{g}) - 2 \text{e} \rightarrow 2 \text{H}^+ (\text{aq})$

— Quan el H_2 actua com a càtode: $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$



Potencial estàndard

El **potencial estàndard** d'un elèctrode és la diferència de potencial mesurada en una pila formada per aquest elèctrode i l'elèctrode d'hidrogen, tots dos en condicions estàndard.

Normalment es parla de potencial estàndard de reducció d'un elèctrode, ja que aquest actua com a càtode enfront de l'hidrogen que s'oxida en l'ànode.

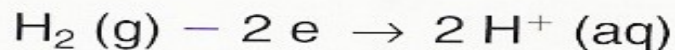
Vegem ara el *conveni de signes* per a aquests potencials:

- Les semireaccions el potencial estàndard de reducció de les quals és *negatiu* corresponen als elèctrodes, semisistemes o parells redox, que actuen com a *ànode enfront de l'elèctrode estàndard d'hidrogen*.
- Les semireaccions amb potencial estàndard de reducció *positiu* corresponen als elèctrodes que actuen com a *càtode enfront de l'elèctrode estàndard d'hidrogen*.

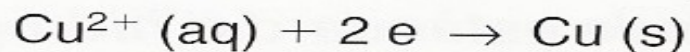
Mesurament del potencial estàndard del coure

L'elèctrode d'hidrogen és ànode, mentre que l'elèctrode estàndard de coure és càtode.

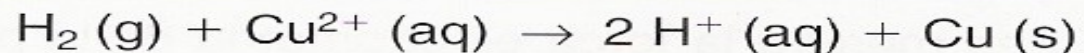
Oxidació en l'ànode:



Reducció en el càtode



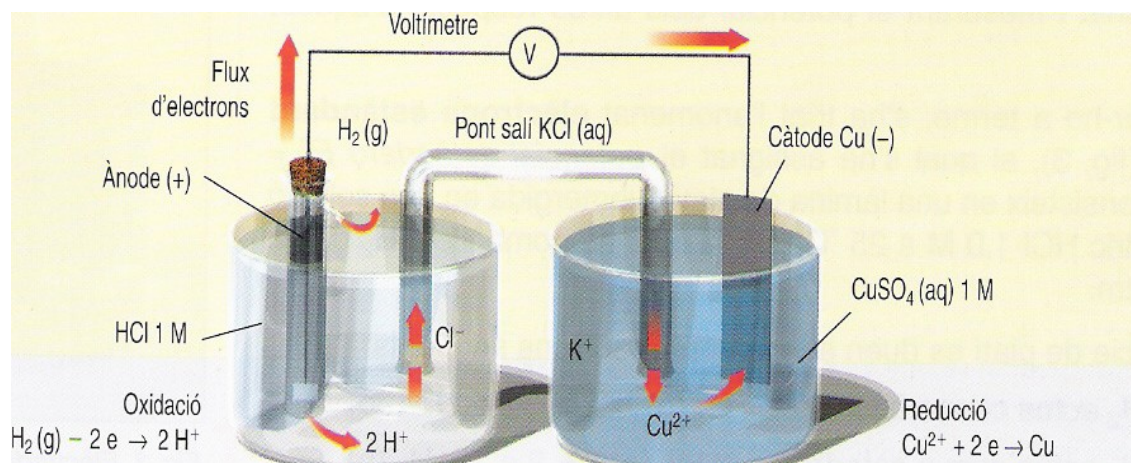
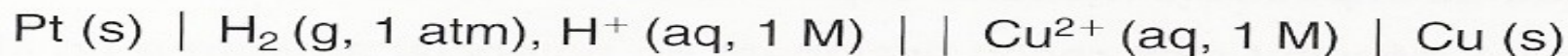
Reacció global:



La fem de la pila serà el potencial estàndard de l'elèctrode de Cu, i el seu potencial de *reducció*, positiu segons el conveni de signes, serà:

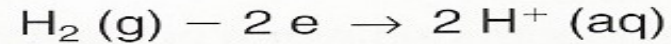
$$E^0 = 0,34 \text{ V}$$

Esquema de la pila:

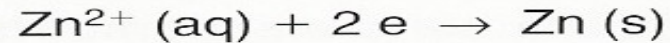


Mesurament del potencial estàndard del zinc

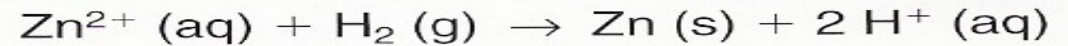
Oxidació en l'ànode:



Reducció en el càtode:



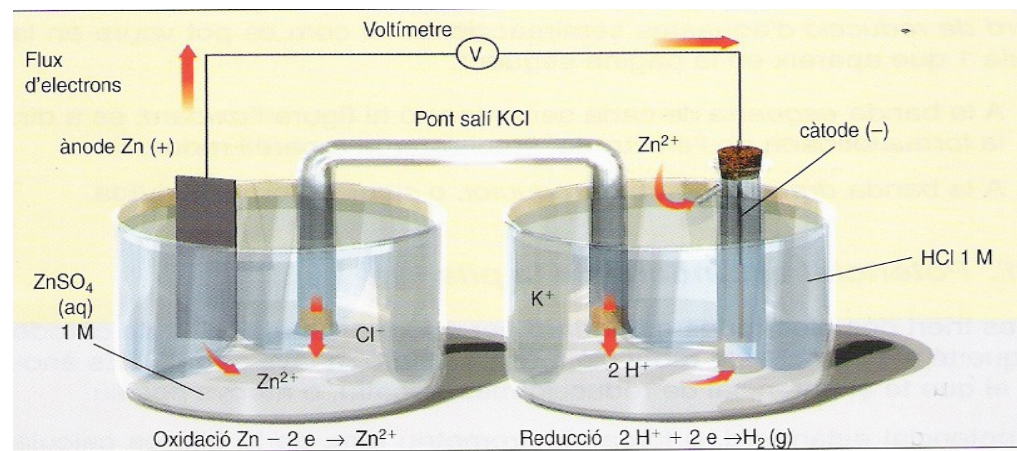
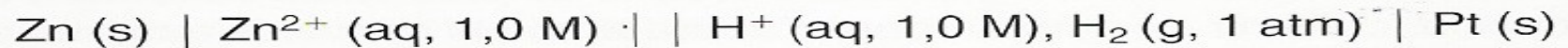
Reacció global:



La fem de la pila serà el *potencial estàndard d'oxidació* de l'elèctrode de Zn:

$$E^0_{\text{pila}} = E^0 (\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) - E^0 (\text{H}^+/\text{H}) = E^0 (\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) - 0 = -0,76 \text{ V}$$

Esquema de la pila:



Potencial estàndard de la pila

Si es trien dos elèctrodes estàndard per a formar una pila, fa de càtode el que té el potencial de reducció més positiu, o menys negatiu. És ànode el que té el potencial de reducció més negatiu, o menys positiu.

El potencial estàndard, o força electromotriu fem, de la pila es calcula mitjançant l'expressió:

$$E^0_{\text{pila}} = E^0_{\text{càtode}} - E^0_{\text{ànode}}$$

Esponaneïtat de les reaccions redox

Una de les aplicacions més interessants de la sèrie de potencials estàndard és la possibilitat de predir si una reacció redox pot ocórrer espontàniament o no. Per a fer-ho, utilitzem els potencials de reducció independentment que la reacció redox donada es pugui dur a terme realment en una pila voltaica.

Una reacció redox és espontània si és positiu el valor de la força electromotriu o potencial estàndard de la pila que podrien formar les dues semireaccions que constitueixen la reacció redox tal com apareix en l'equació corresponent.

En resum:

$E^0_{\text{pila}} > 0 \rightarrow$ reacció espontània

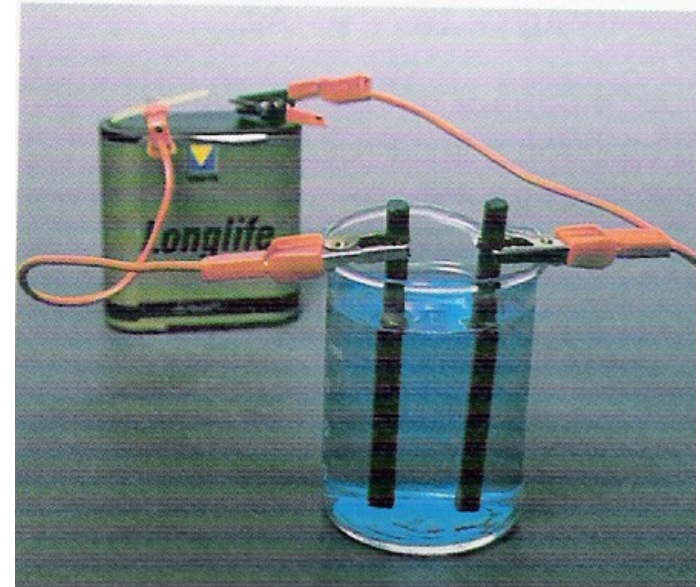
$E^0_{\text{pila}} < 0 \rightarrow$ reacció no espontània

Electròlisi

L'electròlisi és el procés en el qual el pas del corrent elèctric per una solució o fosa d'un electròlit produeix una reacció d'oxidació-reducció no espontània.

L'ànode, és l'elèctrode en el qual es produeix l'oxidació i es connecta al pol positiu de la font de corrent continu.

El càtode, és l'elèctrode en el qual s'esdevé la reducció i que es connecta al pol negatiu.

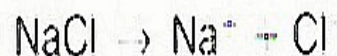


Pila voltaica	Cel.la electrolítica
Una reacció química produeix energia elèctrica	L'energia elèctrica produeix una reacció química
Hi ha dos electròlits	Hi ha un únic electròlit
La reacció redox és espontània	La reacció redox no és espontània
L'ànode és el pol negatiu El càtode és el pol positiu	L'ànode és el pol positiu El càtode és el pol negatiu

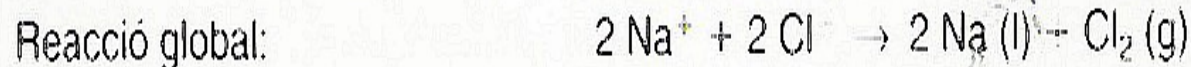
Exemples d'electròlisi

6.1. Electròlisi del clorur de sodi fos

El clorur de sodi NaCl, fos a uns 800 °C, és l'electròlit (fig. 5), que està dissociat en els seus ions:



Els elèctrodes inerts s'introdueixen en l'electròlit i es connecten a la font de corrent continu. Els anions, els ions Cl^- , es mouen cap a l'ànode, on es descarreguen en deixar els electrons; els cations, els ions Na^+ , es dirigeixen cap al càtode, on es descarreguen en rebre electrons.



El sodi obtingut en el càtode, menys dens que el fos, hi sura en forma líquida. El clor gasós es recull en l'ànode.

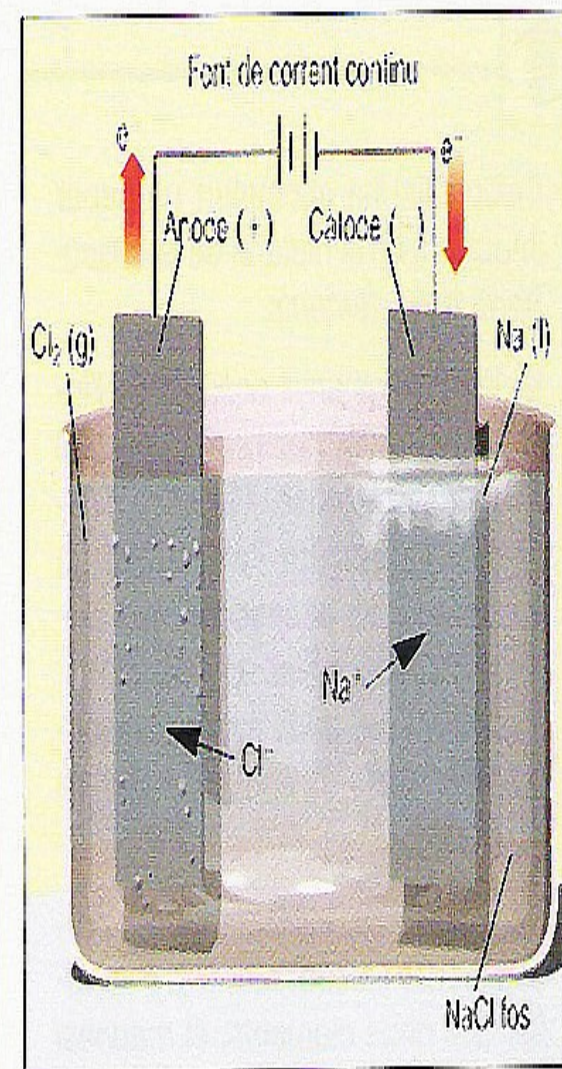
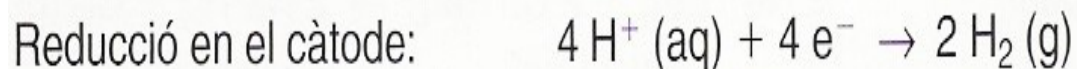
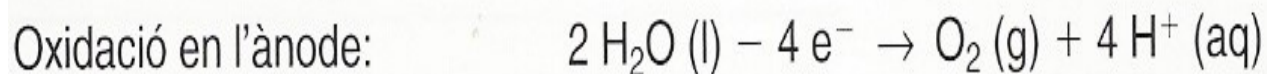


Fig. 5. Electròlisi del clorur de sodi fos.

6.2. Electròlisi de l'aigua

L'aigua pura no conté prou ions lliures com per a conduir l'electricitat. Per això, per tal d'aconseguir-ne l'electròlisi (fig. 6), s'hi sol afegir una petita quantitat d'àcid sulfúric 0,1 M. En aquesta solució aquosa s'hi submergeixen els elèctrodes inerts, on es produeixen aquestes reaccions:



Tal com podem veure, s'obté hidrogen en el càtode i oxigen en l'ànode, i el volum de gas H_2 és el doble que el de O_2 .

El H_2O s'oxida abans que els ions SO_4^{2-} de l'àcid, els quals no es descarreguen, ja que perquè passi això necessiten un potencial més elevat. El H_2SO_4 no es consumeix.

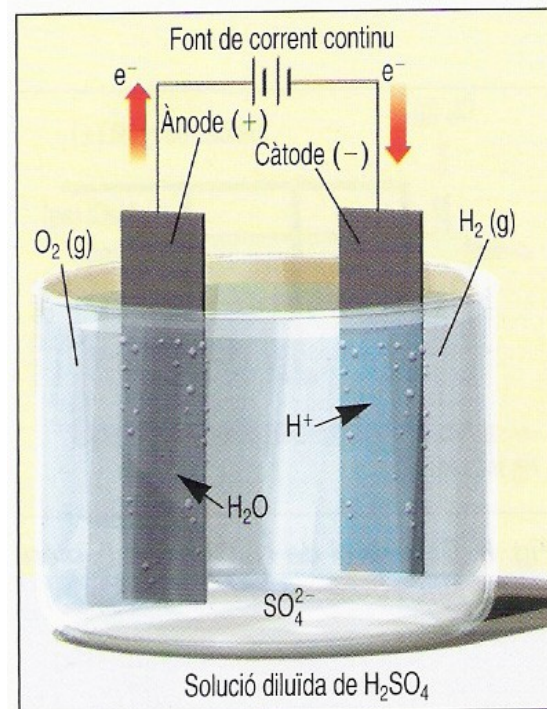


Fig. 6. Electròlisi de l'aigua en medi àcid.

6.3. *Electròlisi del sulfat de coure(II) en solució aquosa*

L'electròlisi de les sals dissoltes en l'aigua acostuma a presentar alguna dificultat per a la seva interpretació, ja que el H_2O pot interferir el procés. És el cas del CuSO_4 (aq), en què les molècules de H_2O s'oxiden en l'ànode abans que els ions SO_4^{2-} (fig. 7).

Dissociació iònica: CuSO_4 (aq) \rightarrow Cu^{2+} (aq) + SO_4^{2-} (aq)

Oxidació en l'ànode: $2 \text{H}_2\text{O}$ (l) $- 4 e^- \rightarrow \text{O}_2$ (g) + 4H^+ (aq)

Reducció en el càtode: 2Cu^{2+} (aq) + $4 e^- \rightarrow 2 \text{Cu}$ (s)

Reacció global: 2Cu^{2+} (aq) + $2 \text{H}_2\text{O}$ (l) $\rightarrow 2 \text{Cu}$ (s) + O_2 (g) + 4H^+

Damunt del càtode, que pot ser una làmina de coure, s'hi diposita coure metàl·lic, mentre que en l'ànode s'hi recull gas oxigen.)

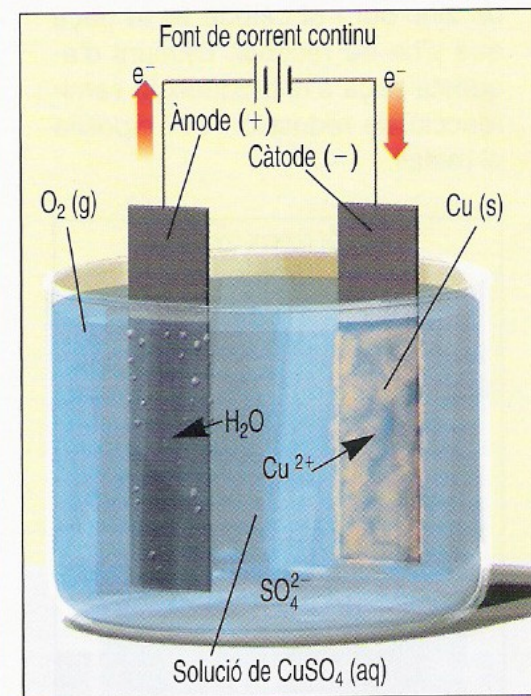


Fig. 7. *Electròlisi del sulfat de coure en solució aquosa.*

Aplicacions industrials de l'electròlisi

Els processos electrolítics tenen interessants aplicacions en l'àmbit industrial, entre les quals cal esmentar:

- L'obtenció de metalls actius, com els elements dels grups 1 i 2 i l'alumini, i d'elements no metàl·lics com l'hidrogen i el clor. Alguns d'aquests casos els hem vist anteriorment.
- L'obtenció de compostos com l'hidròxid de sodi.
- Els recobriments metàl·lics.
- La purificació de metalls, com ara el coure.

Obtenció d'hidròxid de sodi

El mètode anomenat *clor-sosa* consisteix en l'obtenció simultània d'hidrogen, clor i hidròxid de sodi per electròlisi de clorur de sodi en solució aquosa. El càtode és constituït pel mercuri líquid que flueix pel fons de la cel·la d'electròlisi (fig. 8); els ànodes són de grafit. La solució de la sal s'introdueix de forma contínua.

En l'ànode es desprèn clor gasós Cl_2 , mentre que en el càtode es descarrega el sodi, que forma una *amalgama*, és a dir, un aliatge amb el mercuri, Na/Hg.

Oxidació en l'ànode: $2 \text{Cl}^- (\text{aq}) - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g})$

Reducció en el càtode: $2 \text{Na}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na-Hg}$

Reacció global: $2 \text{Na}^+ (\text{aq}) + 2 \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Na-Hg} + \text{Cl}_2 (\text{g})$
 $2 \text{NaCl} (\text{aq})$ amalgama

Posteriorment, l'amalgama es descompon per reacció amb l'aigua, i s'obté H_2 i NaOH , amb la qual cosa es recupera el mercuri, que torna a la cel·la d'electròlisi.

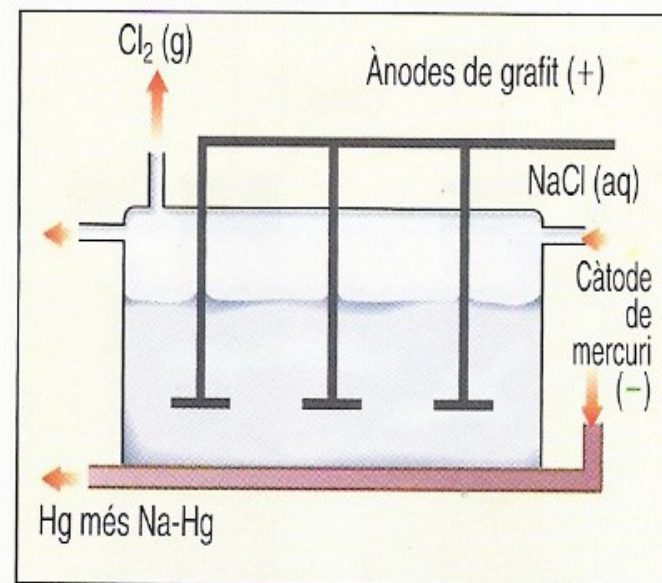
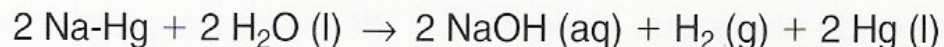


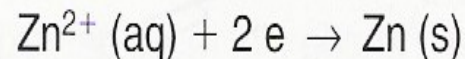
Fig. 8. Electròlisi de NaCl per a l'obtenció de NaOH .

Recobriments metàl·lics electrolítics

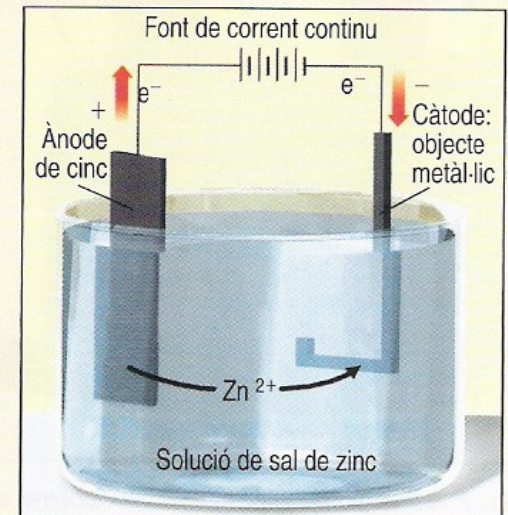
Mitjançant l'electròlisi, és possible dipositar un *capa fina d'un metall damunt d'un altre*. Aquest procés de *bany electrolític* té moltes aplicacions, d'entre les quals cal destacar:

- Els recobriments amb or o argent, és a dir, el daurat i l'argentat, s'empren per a l'*embelliment exterior* de diversos objectes.
- Els recobriments amb zinc, níquel, crom, coure, etc. tenen com a finalitat la *protecció d'objectes metàl·lics contra la corrosió*. Aquests procediments s'anomenen *zincat, niquelat, cromatat i couratge*, respectivament.

La figura 9 mostra un esquema del procés de recobriment d'un objecte metàl·lic amb zinc, mitjançant la semireacció de reducció:



En el recobriment electrolític amb zinc, l'electròlit és una sal de zinc, l'ànode està format per una barra de zinc pur i el càtode és la peça que s'ha de recobrir. Damunt d'aquesta peça s'hi produeix la semireacció de reducció i s'hi diposita el metall.



Purificació electrolítica del coure

Un cop obtinguts els metalls mitjançant alguna operació metal·lúrgica adequada, sol ser convenient, i fins i tot necessari, sotmetre'ls a un procés de *refinació* o *purificació* que els faci útils per a determinades aplicacions.

És el cas del coure, la utilitat del qual com a *conductor* depèn, en bona part, del seu *grau de puresa*. La purificació d'aquest metall es duu a terme electrolíticament segons l'esquema que mostra la figura 10: l'electròlit és una sal soluble de coure, com ara CuSO_4 , l'ànode és una barra de coure impurificat i el càtode és una placa de coure pur, damunt la qual es diposita el metall.

Mantenint un potencial adequat, el coure de l'ànode s'oxida i passa a la solució, des d'on es diposita en el càtode.

Oxidació en l'ànode: $\text{Cu (s)} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} \text{ (aq)}$

Reducció en el càtode: $\text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu (s)}$

Les impureses que contenia el metall, és a dir, altres metalls que solen acompanyar els minerals de coure, no es descarreguen damunt del càtode: els ions metàl·lics actius, com ara Fe^{2+} o Zn^{2+} , es mantenen en dissolució, mentre que els metalls nobles, com ara Ag, Au i Pt, cauen al fons del recipient, d'on es retiren per a la seva posterior utilització.

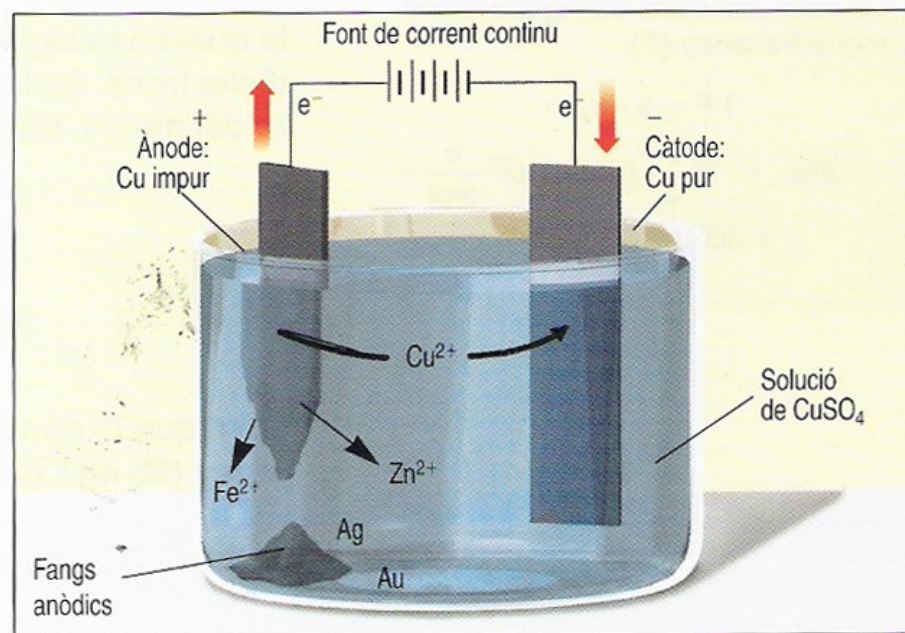


Fig. 10. Purificació electrolítica del coure.

Lleis de Faraday

Primera Lei de Faraday: La massa de substància que es diposita o es genera als elèctrodes d'una cuba electrolítica és directament proporcional a la quantitat de corrent que hi circula.

Segona Lei de Faraday: La massa de la substància que es redueix o s'oxida en un elèctrode per una quantitat determinada de corrent, està determinada per la relació estequiomètrica entre la substància i el nombre d'electrons de la semireacció considerada.

$$\text{Càrrega d'1 mol d'e}^- = 96.500 \text{ C} = 1 \text{ F}$$

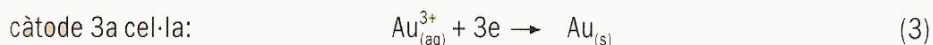
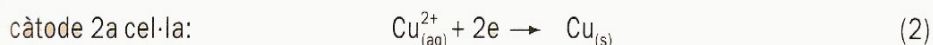
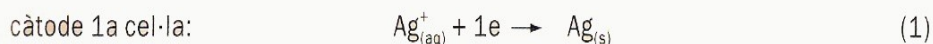
8. Es munten tres cel·les electrolítiques; la primera conté una solució de AgNO_3 ; la segona, una solució de CuSO_4 , i la tercera, una solució de AuCl_3 . Al cap d'un cert temps de circular-hi un corrent continu, s'han dipositat 5,40 g de plata al càtode de la primera cel·la.

a) Calculeu el nombre d'àtoms de coure dipositats al càtode de la segona cel·la.

b) Calculeu la massa d'or dipositada al càtode de la tercera cel·la.

c) Dibuixeu un esquema del muntatge.

a) Les equacions corresponents a les semireaccions de reducció són:



Si les tres cel·les electrolítiques estan muntades en sèrie, la quantitat d'electricitat que passa per totes tres és la mateixa.

Segons (1), (2) i (3), per cada mol de Ag dipositat al càtode de la primera cel·la, es necessita 1 mol d'electrons i, alhora, es diposita $\frac{1}{2}$ mol de Cu al càtode de la segona cel·la i $\frac{1}{3}$ de mol de Au al càtode de la tercera.

Per tant:

$$\begin{aligned} \mathbf{N(\text{Cu})} &= 5,40 \text{ g de Ag} \times \frac{1 \text{ mol de Ag}}{107,9 \text{ g de Ag}} \times \frac{1/2 \text{ mol de Cu}}{1 \text{ mol de Ag}} \times \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ àtoms de Cu}}{1 \text{ mol de Cu}} = \\ &= \mathbf{1,51 \times 10^{22} \text{ àtoms de Cu}} \end{aligned}$$

b) Com s'ha indicat a l'apartat (a), per cada mol de Ag dipositat, es dipositen $\frac{1}{3}$ mol de Au.

Per tant:

$$\mathbf{m(\text{Au})} = 5,40 \text{ g de Ag} \times \frac{1 \text{ mol de Ag}}{107,9 \text{ g de Ag}} \times \frac{1/3 \text{ mol de Au}}{1 \text{ mol de Ag}} \times \frac{197,0 \text{ g de Au}}{1 \text{ mol de Au}} = \mathbf{3,29 \text{ g de Au}}$$

