

7. El recobriment electrolític amb crom s'utilitza per a protegir superfícies metàl·liques de la corrosió, així com per a millorar-ne l'aspecte i les prestacions.

a) Es vol cromar un objecte d'acer rectangular que té una superfície de  $1\,400\text{ cm}^2$  amb una capa de crom de  $0,1\text{ mm}$  de gruix. Per a fer-ho, es col·loca aquest objecte com a càtode en una cubeta d'electròlisi que conté ions  $\text{Cr}^{3+}$  en solució. Escriviu la reacció d'electrodeposició del crom. Si el corrent és de  $20,0\text{ A}$ , quantes hores ha de durar l'electròlisi?

[1,25 punts]

b) Els ànodes de sacrifici també s'utilitzen com a sistema de protecció anticorrosiu. Aquests recobriments s'oxiden abans que el metall que protegeixen. Justifiqueu quins dels metalls de la taula següent podrien utilitzar-se com a ànodes de sacrifici per a protegir una superfície que conté ferro. Definiu *oxidant* i *reductor*. En la vida quotidiana, quins són els principals agents causants de la corrosió dels metalls?

[1,25 punts]

Potencials estàndard de reducció a  $298\text{ K}$ :

$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu})$	$E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$	$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$	$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$	$E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al})$	$E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$
$0,52\text{ V}$	$-0,28\text{ V}$	$-0,44\text{ V}$	$-0,76\text{ V}$	$-1,66\text{ V}$	$-2,37\text{ V}$

DADES: Densitat del crom:  $7,1\text{ g cm}^{-3}$ .

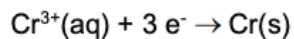
Constant de Faraday:  $F = 9,65 \times 10^4\text{ C mol}^{-1}$ .

Massa atòmica relativa:  $\text{Cr} = 52,0$ .

## Solució:

### Problema 7a

#### Reacció d'electrodeposició



[0,20 p.]

#### Durada de l'electròlisi

Càlcul del volum per cobrir amb crom:

$$\text{Superfície} = 1.400 \text{ cm}^2$$

$$\text{Gruix} = 0,1 \text{ mm} = 0,01 \text{ cm}$$

$$V = s \times h = 1.400 \text{ cm}^2 \times 0,01 \text{ cm} = 14 \text{ cm}^3$$

$$\Rightarrow V = 14 \text{ cm}^3$$

[0,15 p.]

Càlcul de la Q necessària:

$$14 \text{ cm}^3 \frac{7,1 \text{ g}}{\text{cm}^3} \frac{1 \text{ mol Cr}}{52,0 \text{ g}} \frac{3 \text{ mol e}^{-}}{1 \text{ mol Cr}} \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^{-}} = 553390,38 \text{ C}$$

$$\Rightarrow Q = 553390,38 \text{ C}$$

[0,45 p.]

Càlcul del temps:

$$I = 20,0 \text{ A}$$

$$Q = I \times t \Rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{553390,38 \text{ C}}{20,0 \text{ A}} = 27669,52 \text{ s}$$

$$\Rightarrow t = 27669,52 \text{ s (1 h/ 3600 s)} = 7,68 \text{ h}$$

[0,45 p.]

## Problema 7b

### Justifiqueu quins metalls podrien utilitzar-se com a ànodes de sacrifici

Per protegir el ferro (Fe) caldria utilitzar **metalls que s'oxiden abans** que el **ferro**, és a dir, que **tinguin potencials estàndard de reducció menors** que el ferro.

⇒ El ferro té un potencial estàndard de reducció:  $E^\circ (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$

⇒ El ferro es podria protegir amb **zinc, alumini o magnesi** perquè **tenen  $E^\circ$  menors**:

$$\Rightarrow E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V} < E^\circ (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

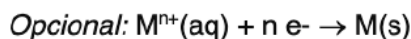
$$\Rightarrow E^\circ (\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = -1,66 \text{ V} < E^\circ (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E^\circ (\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}) = -2,37 \text{ V} < E^\circ (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

[0,60 p.]

### Definició d'oxidant i de reductor

Oxidant és una espècie química que es redueix, és a dir, que capta electrons d'una altra espècie que s'oxida.



[0,25 p.]

Reductor és una espècie química que s'oxida, és a dir, que cedeix electrons a una altra espècie que es redueix.



[0,25 p.]

Agents responsables de la corrosió dels metalls

Els principals agents causants de la corrosió són l'oxigen de l'aire i l'aigua.

[0,15 p.]

2. Per a muntar una pila, en condicions estàndard i a 25 °C, disposem d'una placa metàl·lica de coure i una altra d'alumini, una ampolla que conté una solució 1,0 M de sulfat de coure(II) i una altra ampolla que conté una solució 1,0 M de clorur d'alumini.
- a) Justifiqueu quin elèctrode actuarà de càtode i quin d'ànode en aquesta pila. Escriviu les semireaccions que tindran lloc a cada elèctrode, la reacció iònica global i la notació de la pila. Calculeu-ne la força electromotriu estàndard (FEM).  
[1,25 punts]
- b) Expliqueu com muntaríeu aquesta pila al laboratori, i indiqueu el material i les altres substàncies químiques que necessitaríeu. Feu un dibuix del muntatge experimental.  
[1,25 punts]

DADES: Potencials estàndard de reducció a 25 °C:

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}; E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,68 \text{ V}.$$

## Solució:

### Pregunta 2a

Formulació. Sulfat de coure(II):  $\text{CuSO}_4$  i Clorur d'alumini:  $\text{AlCl}_3$

[– 0,5 p si no formulen bé]

### Justificar quin elèctrode farà de càtode i quin d'ànode

La reacció que tindrà lloc espontàniament serà la que doni una **FEM positiva** ( $E^\circ > 0$ ).

[0,2 p]

*Opcional: si  $E^\circ > 0$  la variació d'energia lliure ( $\Delta G^\circ$ ) serà negativa.*

Per tenir una FEM positiva cal que la diferència de potencials de reducció entre el càtode (reducció) i l'ànode (oxidació) sigui positiva.

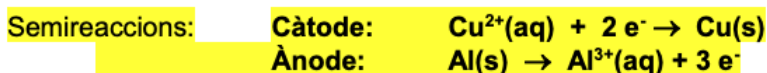
$$E^\circ = E^\circ_{\text{CÀTODE}} - E^\circ_{\text{ÀNODE}} > 0 \quad \text{Dades: } E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al})$$

**El coure ha de ser el càtode**  $\Rightarrow$  degut a que té el potencial estàndard més alt

**L'alumini ha de ser l'ànode**  $\Rightarrow$  degut a que té el potencial més baix

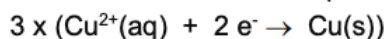
[0,2 p]

### Escriure les semireaccions i la reacció iònica global

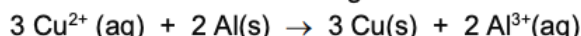


[0,2 p]

Multiplicant la reacció del càtode per 3 i la de l'ànode per 2 (per igualar els electrons):



Sumem i obtenim la reacció iònica global:



[0,2 p]

### Notació de la pila



[0,2 p]

- És correcte si enlloc dels ions, escriuen les sals ( $\text{CuSO}_4$  i  $\text{AlCl}_3$ ).

### Calcular la FEM estàndard

$$E^\circ = E^\circ_{\text{CÀTODE}} - E^\circ_{\text{ÀNODE}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al})$$

$$E^\circ = (0,34) - (-1,68) = 2,02 \text{ V}$$

$$E^\circ = 2,02 \text{ V}$$

## Pregunta 2b

### Explicar el muntatge experimental de la pila (indicant material i altres substàncies)

- Agafem dos vasos de precipitats: en un hi posem solució de sulfat de coure(II) 1,0 M i en l'altra solució de clorur d'alumini 1,0 M. A cada vas hi col·loquem, respectivament, una placa metàl·lica de Cu i una d'Al parcialment submergides (elèctrodes).

[0,3 p]

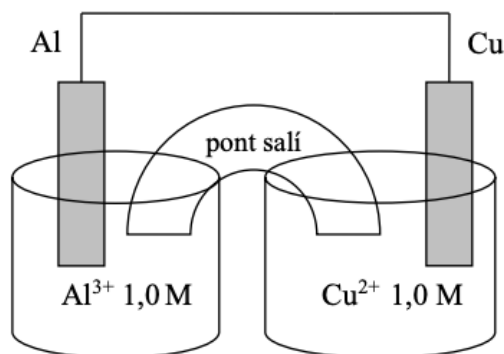
- Es connecten les plaques metàl·liques entre elles amb un fil conductor (*opcionalment es pot col·locar un voltímetre*). El circuit es tanca amb un pont salí, tub que connecta els dos vasos i que conté una solució aquosa d'un electròlit.

[0,3 p]

- És correcte si enlloc d'indicar que en els vasos s'hi posen solucions de les sals (sulfat de coure(II) i clorur d'alumini) indiquen les solucions dels ions ( $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$ ).
- És correcte si enlloc de dir què és un pont salí, n'indiquen algun exemple ( $\text{KCl(aq)}$ ,  $\text{NaNO}_3(\text{aq})$ , ...).

### Dibuix del muntatge experimental

[0,65 p]



- En l'esquema (dibuix) de la pila, **es pot posar** el recipient que conté el parell redox  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$  a la dreta i el parell redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  a l'esquerra.
- En el dibuix es poden indicar els ions ( $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$ ) o les sals (sulfat de coure(II) i clorur d'alumini).

5. Arran de la pandèmia provocada pel coronavirus SARS-CoV-2, a mitjans de març de 2020 l'Agència Catalana de Seguretat Alimentària va publicar al seu web un conjunt de recomanacions de neteja i desinfecció d'instal·lacions d'empreses alimentàries per a la prevenció d'aquest virus. L'Agència va recomanar l'ús, com a desinfectant, d'una solució d'hipoclorit de sodi (NaClO) al 0,1 % en massa, després de la neteja amb un detergent neutre.

a) Escriviu la reacció de l'ió hipoclorit en aigua. Calculeu el pH, a 25 °C, de la solució desinfectant que recomanava l'Agència. Supposeu que la densitat de la solució és  $1,00 \text{ g cm}^{-3}$ .

[1,25 punts]

b) Per a seguir un dels mètodes de fabricació d'hipoclorit de sodi, necessitem clor gasós ( $\text{Cl}_2$ ). Podem obtenir aquest clor principalment mitjançant l'electròlisi de clorur de sodi, emprant un càtode de mercuri i un ànode de titani:



Efectuem l'electròlisi de 2,00 L d'una solució de NaCl emprant un corrent constant de 4,00 A. Quina és la concentració de clor que hi haurà a la cèl·lula electrolítica després de 180 minuts?

[1,25 punts]

DADES: Massa molar de l'hipoclorit de sodi ( $\text{NaClO}$ ) =  $74,5 \text{ g mol}^{-1}$ .

Constant d'acidesa de l'àcid hipoclorós ( $\text{HClO}$ ) a 25 °C:  $K_a = 3,2 \times 10^{-8}$ .

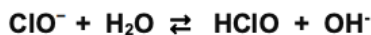
Constant d'ionització de l'aigua a 25 °C:  $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$ .

Constant de Faraday:  $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ .

## Solució:

### Pregunta 5a

#### Escriure la reacció de l'ió hipoclorit en aigua



[0,2 p]

#### Calcular el pH de la solució de NaClO

Dades:  $[\text{NaClO}] = 0,1\%$  en massa

Densitat de la solució de NaClO al 0,1% = 1,00 g/mL

Massa molecular (NaClO) = 74,5 g/mol

#### Calquem la concentració inicial de NaClO (o de $\text{ClO}^-$ ) en mols/L

$$[\text{NaClO}]_0 = (0,1 \text{ g NaClO} / 100 \text{ g solució}) \times (1 \text{ mol NaClO} / 74,5 \text{ g NaClO}) \times (1 \text{ g solució} / 1 \text{ mL solució}) \times (1000 \text{ mL solució} / 1 \text{ L solució})$$

$$\Rightarrow [\text{NaClO}]_0 = [\text{ClO}^-]_0 = \mathbf{0,0134 \text{ M}}$$

[0,2 p]

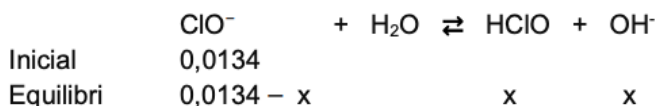
#### Càlcul de la $K_b$

$$K_a \cdot K_b = K_w \Rightarrow K_b = 1,0 \times 10^{-14} / 3,2 \times 10^{-8}$$

$$K_b = \mathbf{3,1 \times 10^{-7}}$$

[0,2 p]

#### Reacció d'equilibri àcid – base de l'ió $\text{ClO}^-$ (suposem 1 L de solució)



[0,1 p]

#### Càlcul de la $[\text{OH}^-]$

$$K_b = [\text{HClO}] [\text{OH}^-] / [\text{ClO}^-]$$

[0,1 p]

$$3,1 \times 10^{-7} = [(x) \cdot (x)] / (0,0134 - x) \quad \text{(Equació 1)}$$

Suposant que  $0,0134 - x \approx 0,0134$

$$\Rightarrow 3,1 \times 10^{-7} = x^2 / 0,0134 \Rightarrow x = (3,1 \times 10^{-7} \times 0,0134)^{1/2} \Rightarrow x = 6,45 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \mathbf{6,45 \times 10^{-5} \text{ M}}$$

[0,25 p]

#### Càlcul del pH

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 6,45 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,55 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,55 \times 10^{-10})$$

$$\Rightarrow \mathbf{\text{pH} = 9,8}$$

[0,2 p]

- El procediment és correcte si després de calcular la concentració d'ions hidròxid, calculen el pOH com  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ , i el pH amb l'equació:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$



## Pregunta 5b

### Concentració de Cl<sub>2</sub> a la cel·la electrolítica

Dades inicials i transformació d'unitats:

Volum solució:  $V = 2,00 \text{ L}$

Faraday:  $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C/mol e}^-$

Intensitat:  $I = 4,00 \text{ A}$  (4,0 C/s)

**Temps:**  $t = 180 \text{ min} \times (60 \text{ s} / 1 \text{ min}) = 10800 \text{ s}$

[0,1 p]

### Càlcul dels mols de Cl<sub>2</sub> formats

Cal tenir en compte l'estequiometria de la reacció per relacionar els mols d'electrons i els mols de Cl<sub>2</sub> formats (2 a 1).



$$n(\text{Cl}_2) = 10800 \text{ s} \times (4,00 \text{ C} / 1 \text{ s}) \times (1 \text{ mol d'e}^- / 9,65 \times 10^4 \text{ C}) \times (1 \text{ mol Cl}_2 / 2 \text{ mol d'e}^-)$$

$$\Rightarrow n(\text{Cl}_2) = \mathbf{0,224 \text{ mol Cl}_2}$$

[0,9 p]

- *Es correcte si ho calculen per passos:*
  - primer la càrrega elèctrica ( $Q = I \cdot t$ ), [0,2 p]
  - després els mols d'electrons amb el Faraday, [0,2 p]
  - després els mols de clor amb l'estequiometria de la reacció, [0,5 p]

### Càlcul de la concentració de Cl<sub>2</sub>

$$[\text{Cl}_2] = n(\text{Cl}_2) / V = 0,224 \text{ mol} / 2,00 \text{ L}$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}_2] = \mathbf{0,112 \text{ M}}$$

[0,25 p]

- *Si no indiquen les unitats (o són errònies) es penalitza 0,1 p.*