

Electroquímica

9.1. Considereu la reacció $\text{Cu}_{(s)} + \text{Ag}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{+2}_{(aq)} + \text{Ag}_{(s)}$

- Escriuiu les semireaccions d'oxidació i reducció, ajustades si escau.
- Indiqueu l'agent oxidant i reductor de la reacció.
- Dibuixeu l'esquema de la pila que es pot formar amb aquesta equació.
- Indiqueu l'ànode i el càtode de la bateria.
- Determineu el potencial electroquímic de la reacció en condicions estàndard.

9.2. Considereu la reacció $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cd}^{+2}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{+2}_{(aq)} + \text{Cd}_{(s)}$

- Escriuiu les semireaccions d'oxidació i reducció, ajustades si escau.
- Indiqueu l'agent oxidant i reductor de la reacció.
- Dibuixeu l'esquema de la pila que es pot formar amb aquesta equació.
- Indiqueu l'ànode i el càtode de la bateria.
- Determineu el potencial de la reacció en condicions estàndard.

9.3. Considereu la pila: $\text{Zn}_{(s)} \mid \text{Zn}^{+2}_{(aq)} \parallel \text{Pb}^{+2}_{(aq)} \mid \text{Pb}_{(s)}$

- Escriuiu les semireaccions d'oxidació i reducció, ajustades si escau.
- Indiqueu l'agent oxidant i reductor de la reacció.
- Escriuiu la reacció neta corresponent.
- Dibuixeu l'esquema de la pila que es pot formar amb aquesta equació.
- Indiqueu l'ànode i el càtode de la bateria.
- Determineu el potencial de la reacció en condicions estàndard.

9.4. Considereu la pila: $\text{Ni}_{(s)} \mid \text{Ni}^{+2}_{(aq)} \parallel \text{Ag}^+_{(aq)} \mid \text{Ag}_{(s)}$

- Escriuiu les semireaccions d'oxidació i reducció, ajustades si escau.
- Indiqueu l'agent oxidant i reductor de la reacció.
- Escriuiu la reacció neta corresponent.
- Dibuixeu l'esquema de la pila que es pot formar amb aquesta equació.
- Indiqueu l'ànode i el càtode de la bateria.
- Determineu-ne el potencial en condicions estàndard.

9.5. Considereu la pila: $\text{Zn}_{(s)} \mid \text{Zn}^{+2}_{(aq)} \parallel \text{Sn}^{+2}_{(aq)} \mid \text{Sn}_{(s)}$

- Escriuiu les semireaccions d'oxidació i reducció, ajustades si escau.
- Indiqueu l'agent oxidant i reductor de la reacció.
- Escriuiu la reacció neta corresponent.
- Dibuixeu l'esquema de la pila que es pot formar amb aquesta equació.
- Indiqueu l'ànode i el càtode de la bateria.
- Determineu-ne el potencial en condicions estàndard.

9.6. Tenint en compte el potencial normal de la plata i del crom, es podria construir una pila amb elèctrodes de plata i crom? En cas afirmatiu:

- Indiqueu l'agent oxidant i reductor de la reacció.
- Escriuiu la reacció neta corresponent.
- Indiqueu la direcció d'electrons pel circuit exterior.
- Calculeu la força electromotriu estàndard de la pila
- Calculeu la força electromotriu de la pila si el procés s'executa a 50°C.

9.7. Es munta una pila galvànica introduint un elèctrode d'alumini en una solució 0,1 M de nitrat d'alumini i un elèctrode de coure en una solució 0,01 M de nitrat de coure (II).

- Indiqueu l'ànode i càtode de la bateria.
- Escriviu la reacció de la xarxa.
- Indiqueu la direcció d'electrons pel circuit exterior.
- Calculeu la força electromotriu estàndard de la bateria.
- Calculeu la força electromotriu de la pila si el procés s'executa a 90°C.

9.8. Es munta una pila galvànica introduint un elèctrode de coure en una solució 0,25 M de nitrat de coure (II) i un elèctrode d'estany en una dissolució de sulfat d'estany 0,02 M.

- Indiqueu l'ànode i el càtode de la bateria.
- Escriviu la reacció de la xarxa.
- Indiqueu la direcció d'electrons pel circuit exterior.
- Calculeu la força electromotriu estàndard de la bateria.
- Calculeu la força electromotriu de la pila si el procés s'executa a 75°C.

9.9. Indiqueu si els metalls presents següents es dissolen en una solució 1 M d'àcid clorhídric: plata, coure, cadmi, zinc, magnesi i crom.

9.10. Si s'introdueix un cable de zinc en dissolucions de nitrat de magnesi, nitrat de plata i nitrat de cadmi, en quins casos es diposita una capa de metall en el cable?

9.11. Es disposa d'una dissolució aquosa de sulfat de coure (II). Calculeu la intensitat de corrent que necessita passar a través d'una dissolució per a dipositar 5 g de coure en 30 minuts.

9.12. Calculeu la massa de coure que es diposita al pas d'un corrent de 2,5 A a través d'una dissolució de sulfat de coure (II) durant 40 min.

9.13. Tenim una dissolució aquosa de sulfat de ferro (II) amb una concentració de $4 \cdot 10^{-2}$ M. Calculeu el temps necessari per a electrolitzar completament el ferro contingut en 250 mL d'aquesta dissolució en passar-hi un corrent de 2 A si el rendiment del procés és del 82%.

9.14. Tenim una dissolució aquosa de sulfat de zinc (II) amb una concentració de $3 \cdot 10^{-2}$ M. Calculeu el temps necessari per a electrolitzar completament el ferro contingut en 500 mL d'aquesta dissolució en passar-hi un corrent d'1,2 A si el rendiment del procés és del 82%.

9.15. Una pila galvànica que treballa a 25°C consisteix en un elèctrode de Zn immers en una solució $1,4 \cdot 10^{-5}$ molar de ZnSO_4 ; i un altre elèctrode de Ni en una dissolució $5 \cdot 10^{-6}$ molar de NiSO_4 ; tots dos separats per una paret porosa i connectats per un conductor exterior.

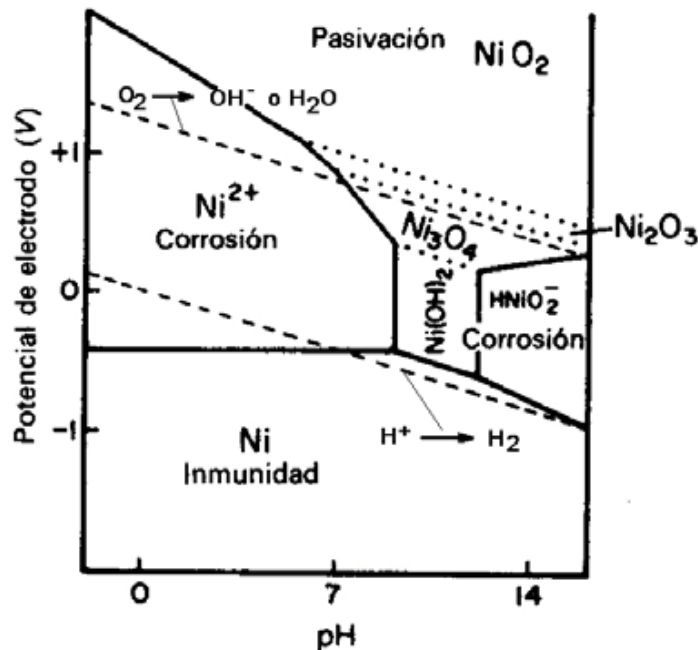
- Quina és la força electromotriu de la cèl·lula, un circuit tancat, entre els dos elèctrodes?
- Quant es modificaria aquesta si el sistema funcionara a 65°C?
- Quin és el potencial electroquímic si el sistema funcionara a 125°C?

9.16. S'utilitzen elèctrodes de ferro pur per a construir una pila de concentració a una temperatura de 25°C. La concentració de Fe^{+2} en una semipila és de 0,5 M, i en l'altra és de $2 \cdot 10^{-2}$ M. Quin és el voltatge generat? En quin elèctrode es produeix l'oxidació?

9.17. En una pila de concentració d'oxigen, quin volum d'oxigen gasós en condicions normals ha de consumir-se en el càtode perquè produïska una corrosió de 100 g de ferro?

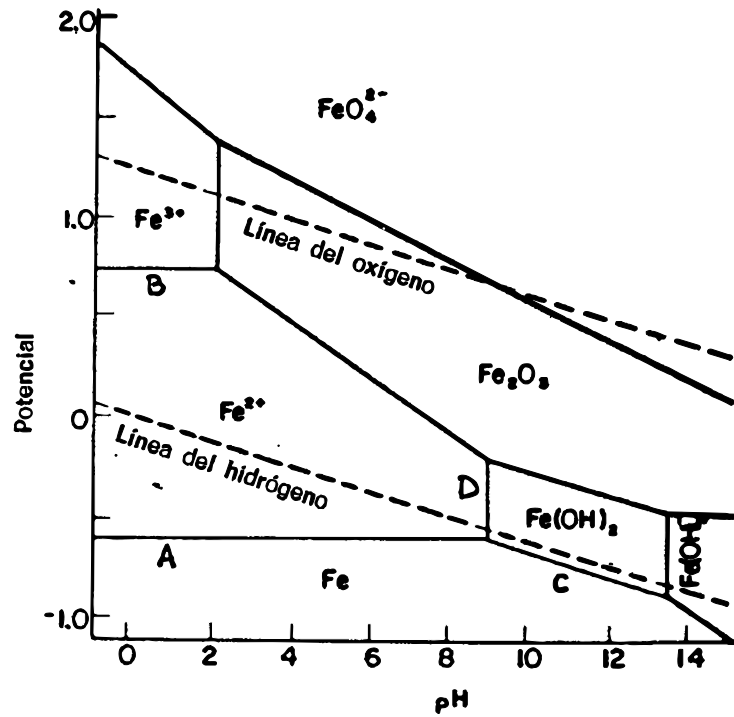
Diagrames de Pourbaix

- 9.18.** Una peça de níquel pur està submergida en una dissolució aquosa amb un cert caràcter bàsic i amb un pH de 8.
- Escriuiu la corrosió espontània de la reacció electroquímica i calculeu el potencial en condicions estàndard de la pila electroquímica formada.
 - Es considera habitual que una concentració d'ions Ni^{2+} $2 \cdot 10^{-6}$ M o més implica la presència de dissolució considerable, és a dir, prova de corrosió aparent. En aquest cas, determineu, a 25°C , el potencial de la cel·la electroquímica formada.
 - Si la dissolució s'escalfa a una temperatura de 300°C , què passa amb el sistema electroquímic?



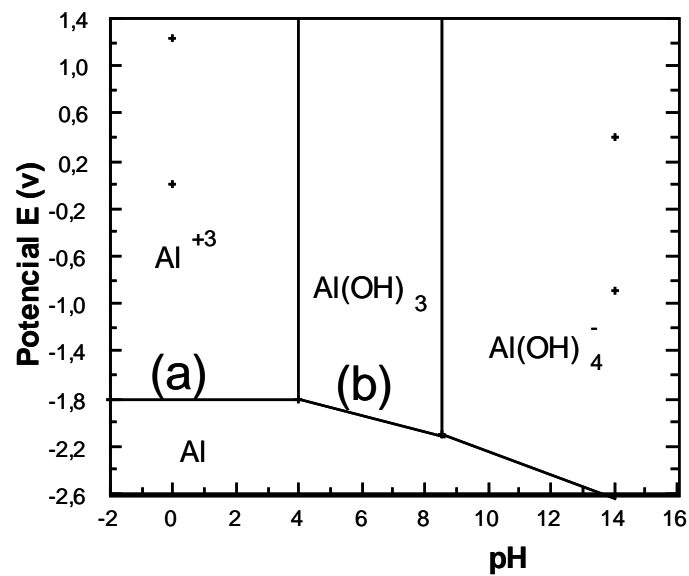
9.19. Tenint en compte el diagrama de Pourbaix (potencial contra pH) de ferro que s'ha construït considerant una concentració d'ions de 10^{-6} M, implica la presència de dissolució considerable, és a dir, prova de corrosió aparent.

- Indiqueu els equilibris considerats en la línia marcada (A, B, C i D) al diagrama. Amb les dades disponibles, indiqueu les equacions que s'usen en cada cas tenint en compte que la temperatura és de 25°C i la concentració és la indicada més amunt. Justifiqueu la forma de les línies.
- Indiqueu els equilibris en les línies d'hidrogen i d'oxigen. Justifiqueu la forma de les línies.
- Indiqueu en el diagrama quines són les àrees d'activitat, de passivitat i d'immunitat.



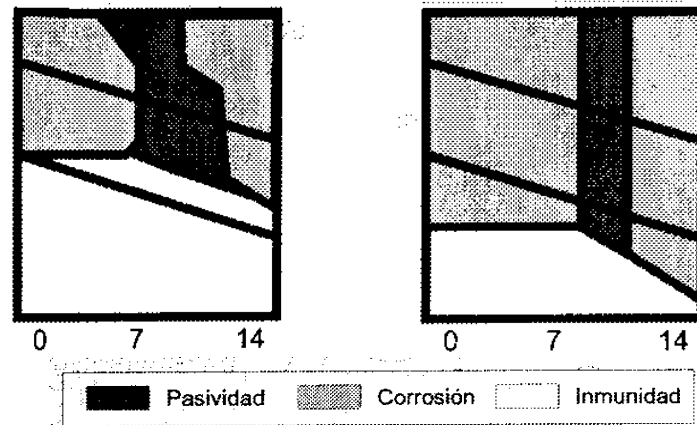
9.20. El diagrama de Pourbaix que figura a continuació s'ha construït considerant un sistema de corrosió amb una fase sòlida metàl·lica i una concentració d'ions de 10^{-6} M.

1. Indiqueu els equilibris en les línies (a) i (b). Justifiqueu la forma de les línies.
2. Indiqueu en el diagrama quines són les àrees d'activitat, de passivitat i d'immunitat.



9.21. Tenint en compte els diagrames de Pourbaix dels metalls coure i zinc, respectivament:

- Quines diferències de comportament tenen respecte a la corrosió en medi àcid?
- Quines diferències de comportament tenen respecte a la corrosió en medi neutre?
- Quines diferències de comportament tenen respecte a la corrosió en medi bàsic?



Cinètica de corrosió

- 9.22.** Una fina làmina d'acer de $645,2 \text{ cm}^2$ és exposada a l'aire de la mar durant un any i ha perdut 485 g de massa a causa de la corrosió. Quina és la velocitat de corrosió en mm/a i mpy ?
- 9.23.** Desenvolpeu una expressió de la penetració de la velocitat de corrosió en funció de la densitat de corrent elèctric i (A/cm^2), que provoca aquest fenomen. Calculeu la velocitat de penetració de corrosió en mm de ferro en HCl (per ions de forma Fe^{+2}), sabent que la densitat de corrent és $80 \mu\text{A/cm}^2$.
- 9.24.** Un dipòsit cilíndric d'acer dolç (baix en carboni) d'1 m d'alçària i 50 cm de diàmetre, conté aigua airejada a un nivell de 60 cm i mostra una pèrdua de pes a causa de la corrosió de 304 g al cap de 6 setmanes. Suposant que la corrosió és uniforme sobre la superfície interna del tanc i que l'acer es corroeix de la mateixa manera que el ferro pur, calculeu:
- La intensitat de la corrosió actual.
 - La densitat de corrent que intervé en la corrosió del tanc.
- 9.25.** Una mostra de zinc es corroeix uniformement amb una densitat de corrent de $4,27 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ en una dissolució aquosa. Quina és la velocitat de corrosió del zinc en mil·ligrams per decímetre quadrat i dia (mdd)?
- 9.26.** En un medi altament agressiu, la densitat de corrent màxim de corrosió que actua sobre una làmina d'acer galvanitzat és $6 \cdot 10^{-3} \text{ A/m}^2$. Calculeu el gruix de recobriment necessari per tal que pugui restar lliure de productes de corrosió durant un període mínim de 5 anys. Dades: càrrega de l'electró, $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ coulombs}$. Pes atòmic del Zn: $65,4 \text{ g/mol}$; densitat del Zn: $7,13 \text{ g/cm}^3$.

Diagrames d'Evans

9.27. El níquel es corroeix en solució àcida. Les velocitats de les semireaccions d'oxidació i reducció estan controlades mitjançant polarització per activació. Determineu els elements següents d'aquest procés:

- La reacció espontània de corrosió electroquímica.
- La densitat de corrent i el potencial de corrosió.
- La taxa d'oxidació de níquel en mols/cm² · s.

Dades:

	<u>Ni²⁺/Ni</u>	<u>H⁺/H₂</u>
E° (v)	- 0,25	0
i₀ (μA/cm²)	0,01	0,60
β	+0,12	-0,10

9.28. Un metall divalent experimenta corrosió en una dissolució àcida amb un pH=3. La velocitat de la semireacció d'oxidació està controlada mitjançant polarització per activació, mentre que la velocitat de la semireacció de reducció està controlada tant mitjançant polarització per activació com per concentració. Determineu els elements següents del procés:

- La reacció espontània de corrosió electroquímica en les condicions de funcionament.
- La densitat de corrent i el potencial de corrosió si la concentració del metall és de 10⁻⁶ M.
- La velocitat d'oxidació del metall en mols/cm² · s.

Dades:

	<u>Me²⁺/Me</u>	<u>H⁺/H₂</u>
E° (v)	- 0,90	0
β	+0,10	-0,15
i₀ (μA/cm²)	10 ⁻⁶	10 ⁻⁴
i_L (μA/cm²)	----	1

9.29. Un metall trivalent experimenta corrosió en una dissolució àcida amb un pH=2 que conté O₂ dissolt. Les velocitats de les semireacció d'oxidació i reducció estan controlades tant per polarització per activació com per concentració. Determineu els valors següents del procés:

- La reacció espontània de corrosió electroquímica si la concentració del metall en dissolució arriba a 5 · 10⁻⁵ M.
- La densitat de corrent i el potencial de corrosió en les condicions de funcionament.
- La velocitat d'oxidació del metall en mols/cm² · s.
- La velocitat de penetració de corrosió en mpy.

Dades

	<u>Metall (Me³⁺/Me)</u>	<u>O₂+H⁺/H₂O</u>
E° (v)	- 0,74	1,23
i₀(A/cm²)	10 ⁻⁷	10 ⁻¹⁰
i_L (A/cm²)	----	10 ⁻³

β	+ 0,15	- 0,20
Pes atòmic (g/mol)	59	
Densitat (g/cm ³)	8,9	

9.30. El zinc i el ferro experimenten corrosió en dissolucions de tipus àcid. Les semireaccions d'oxidació i reducció acostumen a ser controlades per polarització per activació. Efectueu una representació conjunta en una única gràfica d'ambdós processos de corrosió i contesteu les qüestions següents:

- Plantegeu la reacció espontània de corrosió electroquímica.
- La densitat de corrent i el potencial de corrosió, de cada metall, per al cas en què la dissolució àcida tinga un pH=2.
- La velocitat d'oxidació del metall en mols/cm²· s.
- La velocitat de penetració de corrosió en mpy.
- Justifiqueu quin dels dos metalls es corroeix abans.
- Si en l'elèctrode d'hidrogen es detecta polarització per concentració amb $i_L = 10^{-3}$ A/cm², com afectaria el resultat?

Dades:

	Corrosió del zinc		Corrosió del ferro	
	Zn⁺²/Zn	2H⁺/H₂	Fe⁺²/Fe	2H⁺/H₂
E⁰ (v)	-0,763	0	-0,440	0
i₀ (A/cm ²)	10 ⁻⁷	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
β	+0,09	-0,08	+0,10	-0,08