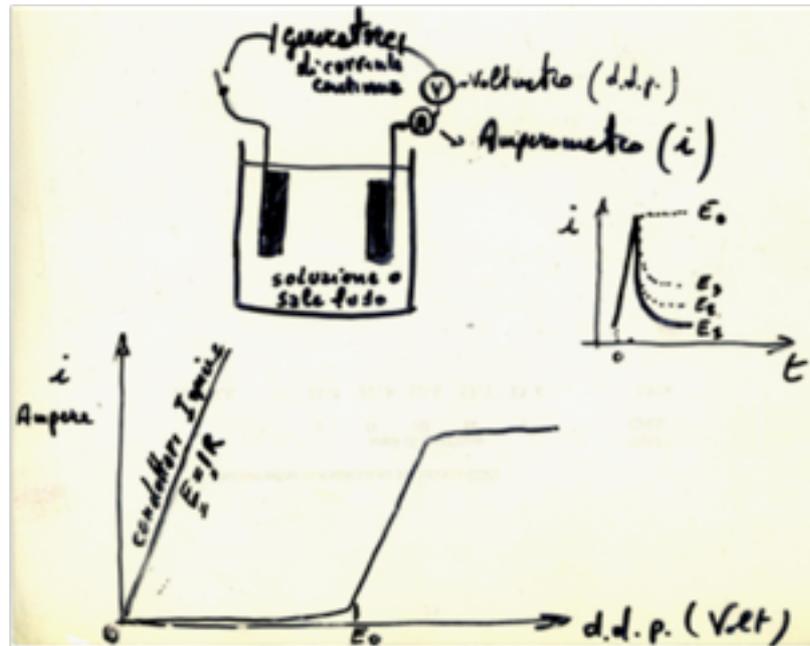


ELETTROLISI

Complesso di fenomeni che avvengono in una cella elettrolitica al passaggio della corrente elettrica (continua).

Mentre nella pila la ddp viene creata dalla reazione elettrochimica, nella cella elettrolitica, la ddp si impone dall'esterno (con un potenziostato) e la ddp si aumenta fino a che non passa corrente. La corrente che passa fa avvenire una reazione non spontanea.



Leggi Di Faraday

Faraday ha studiato il fenomeno dell'elettrolisi trovando le relazioni quantitative tra Q (quantità di corrente) e quantità di specie chimiche che si trasformano agli elettrodi.

I legge: La quantità di corrente che passa in una cella elettrolitica è proporzionale alla quantità di sostanza che si trasforma su entrambe gli elettrodi

II Legge: La quantità di elettricità Q (moli di elettroni) che passa in soluzione è proporzionale ai pesi equivalenti delle specie che si trasformano agli elettrodi, o ai loro equivalenti elettrochimici

La costante di proporzionalità è il FARADAY ovvero la quantità di corrente che trasforma un equivalente elettrochimico di qualsiasi sostanza (uguale ad una mole di elettroni)

1 Faraday (F) = 96490 Coulomb (Q) = carica di 1 mole di elettroni

In generale: $neq = Q/96490$

La Q si misura in una cella elettrolitica facendo: $i \times t = Q$

Esempio:

Calcolare la quantità di corrente necessaria per depositare 10g di rame da una soluzione di CuSO_4 ed il tempo necessario, se l'intensità della corrente è di 5 Ampere.

Reazione su un elettrodo $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$

$$ME = MM/2 = 31.77 \quad n_{eq} = 10/31.77 = 0.315$$

$$Q = n_{eq} \times F = 0.315 \times 96490 = 30400 \text{ Q}$$

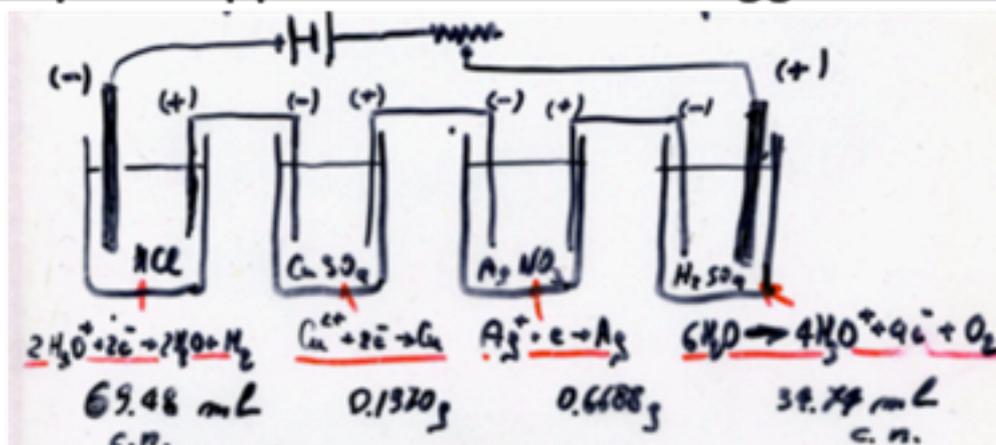
Se si vuole conoscere t si applica $Q = i \times t$

$$T = Q/i = 30400/5 = 6080 \text{ sec}$$

Ricordarsi che $F = 96490 \text{ Q}$ è la carica di una mole di elettroni
Infatti:

$$1.6 \times 10^{-19} (\text{carica di un elettrone}) \times 6.022 \times 10^{23} (\text{N Avogadro}) = \underline{96490 \text{ Q}} = 1F$$

Esempi di applicazione della Legge di Faraday



Dalle quantità di sostanze prodotte nelle varie celle elettrolitiche messe in serie ed ai capi delle quali è stata applicata una ΔE sufficiente per fare passare corrente in tutte le soluzioni, si può dimostrare che esse sono tutte legate alla stessa quantità di corrente che è passata in soluzione, dividendo le quantità di gas per il Volume equivalente e le quantità di solidi per la Massa equivalente. (Dimostrazione della Legge di Faraday)

$$V_{eq} \quad \text{H}_2 = 22414/2 = 11207 \text{ mL}$$

$$\text{O}_2 = 22414/4 = 5604 \text{ mL}$$

$$n_{eq} \quad \text{H}_2 \quad 69.48/11207 = 6.2 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{O}_2 \quad 34.74/5604 = 6.2 \cdot 10^{-3}$$

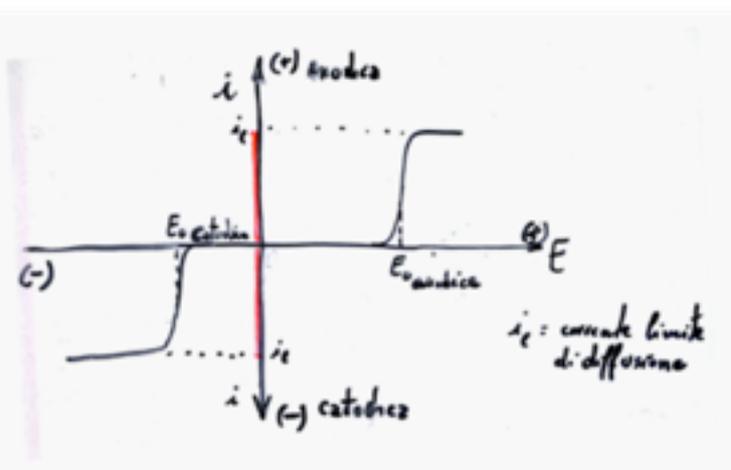
$$ME \quad \text{Cu} = 63.54/2 = 31.77$$

$$\text{Ag} = 107.87$$

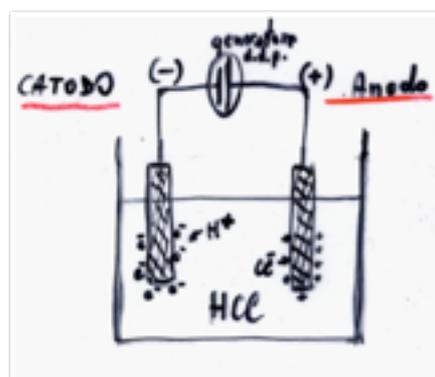
$$n_{eq} \quad \text{Cu} = 0.197/31.77 = 6.2 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Ag} = 0.6688/107.87 = 6.2 \cdot 10^{-3}$$

Relazione tra ΔE e specie che si scaricano agli elettrodi



Dal diagramma E/i si evidenzia che la corrente passa quando ai due elettrodi si ha una reazione redox (ossidazione all'anodo (+) e riduzione al catodo (-)). La ΔE da applicare è legata alla E della coppia anodica ed a quello della coppia catodica (sommati in valore assoluto)

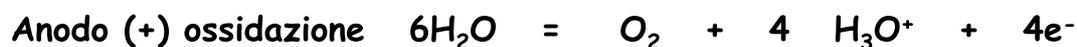


La ΔE perché passi corrente dipende dai E° di riduzione delle coppie redox i cui partner sono nella cella elettrolitica. Se esistono più specie in soluzione, aumentando gradatamente la ddp applicata alla cella, si scaricheranno al catodo la specie più facili da ridurre, con l' E°_{rid} più piccolo (in valore assoluto) e all'anodo la specie più facile da ossidare, con l' E°_{rid} più piccolo (in valore assoluto)

ELETTROLISI DELL'ACQUA

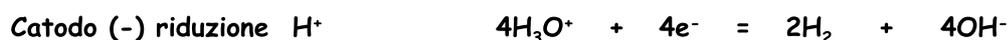
L'acqua pura non conduce la corrente per cui per eseguire l'elettrolisi dell'acqua bisogna introdurre in essa degli elettroliti che trasportano la corrente. E' ovvio che quest ultimi devono avere potenziali di ossidazione e riduzione in valore assoluto più grandi!

Reazioni agli elettrodi:



E' l'acqua che si riduce e si ossida!!

In ambiente acido (es H_2SO_4 1N) $[H_3O^+] = 1M$ $[OH^-] = 10^{-14} M$



In ambiente Basico (es KOH 1N) $[OH^-] = 1M$ $[H_3O^+] = 10^{-14} M$



ELETTROLISI dell'ACQUA

$$p_{\text{H}_2} = 1 \text{ Atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = 1 \text{ Atm}$$

$$E(2\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0.059 \log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$E(\text{O}_2/4\text{OH}^-) = 0.401 - 0.059 \log[\text{OH}^-]$$

$$\Delta E = E(\text{O}_2/4\text{OH}^-) - E(2\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0.401 - 0.059 \log[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 0.401 - 0.059 \log 10^{-14} = 1.23 \text{ V}$$

Produzione del Sodio

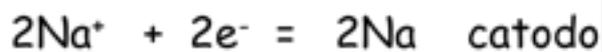
Elettrolisi del sale fuso NaCl a 580°C Miscela eutettica: 40% NaCl

$$\text{NaCl } T_f = 801^\circ\text{C}$$

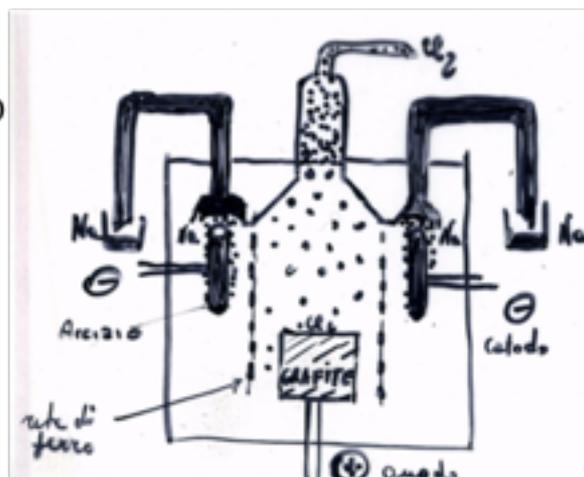
$$60\% \text{ CaCl}_2$$

$$\text{CaCl}_2 T_f = 772^\circ\text{C}$$

Reazioni elettrodiche:

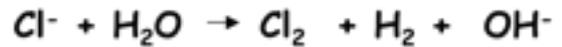
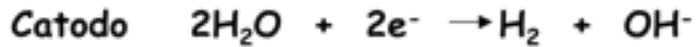
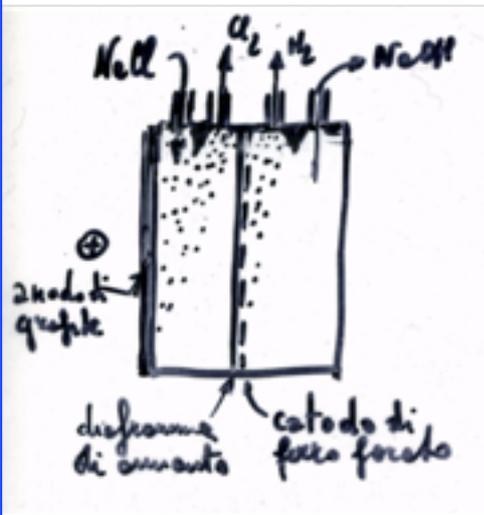


La cella deve essere costruita in modo che i prodotti non vengano in contatto tra loro altrimenti avviene la reazione inversa, che è spontanea.



Produzione Cloro

Elettrolisi di soluzioni di NaCl (Salamoia)

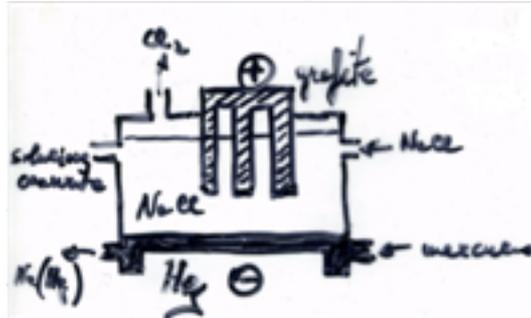
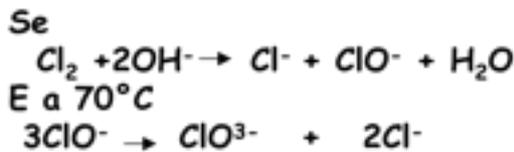


$E^\circ \text{Na}^+/\text{Na} = -2.71$ non si riduce Na^+ ma H_2O

$E^\circ \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = +1.36$ si ossida Cl^- e non H_2O

Se si mantengono separati i prodotti

dall'elettrolisi si ottiene Cl_2 , H_2 , NaOH



Si può ottenere il sodio su amalgama di Hg.

Produzione Alluminio

14 milioni di tonn/anno

Due fasi:

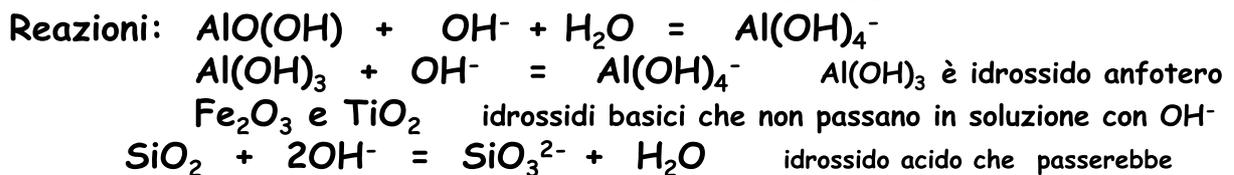
1. Estrazione della Bauxite e recupero dell'allumina (Al_2O_3)
2. Elettrolisi di Al_2O_3 in sali fusi (criolite)

1. Processo Bayer

La bauxite è un minerale composto da:

$\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$	40-70%
Fe_2O_3 , TiO_2	10-25%
SiO_2 , e varie impurezze	2-8%

Bauxite + NaOH (sol. 45%) alla P = 10-15 Atm
 T = 160-180°C



Dopo decantazione dei fanghi rossi si ottiene una soluzione molto basica di $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Facendo gorgogliare CO_2 il pH si abbassa fino a formazione di $\text{Al}(\text{OH})_3$ che precipita.



2. Elettrolisi di Al_2O_3

Nella cella elettrolitica si porta a fusione a 960°C una miscela di:

Al_2O_3 (3-8%), Criolite (Na_3AlF_6) (80-85%), CaF_2 (5-7%) e AlF_3 (5-7%)

La criolite è indispensabile per abbassare al massimo la T_f della miscela ($T_{\text{eutettica}}$)

Reazione Anodica:



Reazione Catodica:

