

Elettrolisi

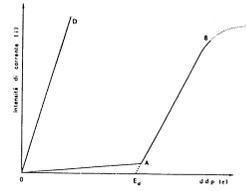


Fig. — Comportamento di conduttori di prima specie (OD) e di seconda specie (OAB) nei riguardi della proporzionalità fra differenza di potenziale applicata e intensità di corrente che attraversa i conduttori stessi.

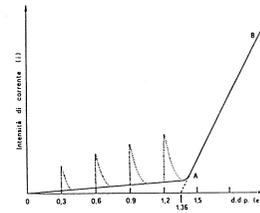
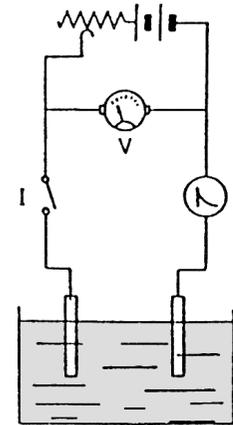
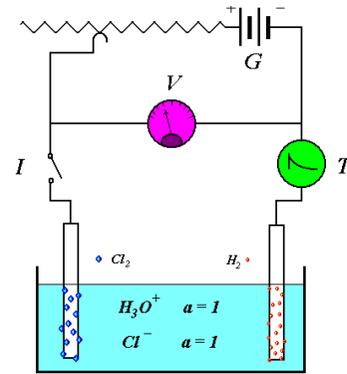
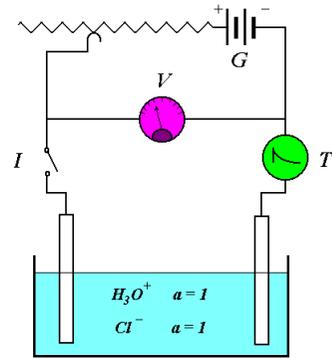
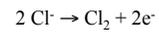


Fig. — Tratto pieno: andamento della corrente in funzione dell'aumento della d.d.p. applicata agli elettrodi di una cella elettrolitica (elettrodi inerti in HCl con $\alpha=1$); per le parti tratteggiate v. nota 1.

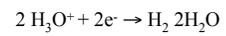




(+) Anodo ossidazione:

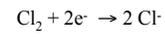


(-) Catodo riduzione:



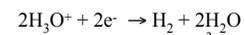
Pila

E_S elettrodo a cloro:



$$E_S = 1.36 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$

E_D elettrodo a idrogeno:

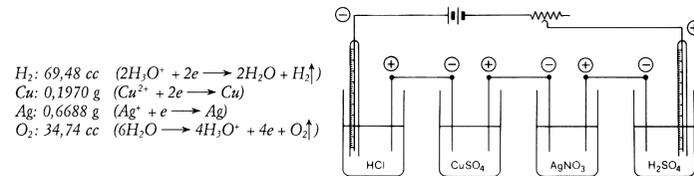


$$E_D = 0.00 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}$$

$$E_S > E_D$$

Legge di Faraday

(9) Quattro celle elettrolitiche con elettrodi indifferenti, ad esempio di platino, contenenti rispettivamente soluzioni acquose di HCl , $CuSO_4$, $AgNO_3$, H_2SO_4 vengono poste in serie e si fa passare corrente nel circuito per un certo tempo (ovviamente se le celle sono collegate in serie, ciascuna di esse è attraversata dalla stessa quantità di elettricità). Durante il passaggio della corrente, con i meccanismi elettrochimici appresso indicati, al catodo della prima cella si sviluppa H_2 , al catodo della seconda si deposita Cu , al catodo della terza si deposita Ag e all'anodo della quarta si sviluppa O_2 ; le reazioni elettrochimiche e le quantità delle specie chimiche formatesi dopo un certo tempo (cioè dopo il passaggio di una uguale quantità di elettricità in ciascuna cella), sono indicate a lato della figura (i gas sono misurati a condizioni normali: $0\text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm).



In base alle leggi di Faraday, ciascuna di queste diverse quantità deve corrispondere ad un uguale numero di equivalenti. Per controllare ciò si calcolino i valori dei volumi e dei pesi equivalenti delle specie chimiche interessate:

$$\begin{array}{ll}
 H_2: p.e. = 1,008\text{ g pari a } 11207\text{ cc (c.n.);} & Ag: p.e. = 107,87\text{ g} \\
 Cu: p.e. = 63,54/2 = 31,77\text{ g} & O_2: p.e. = 16/2\text{ g pari a } 5604\text{ cc (c.n.);}
 \end{array}$$

e si dividano poi le quantità di specie ottenute agli elettrodi per i rispettivi volumi e pesi equivalenti; si ottiene:

$$\begin{array}{ll}
 H_2: 69,48/11207 = 6,2 \cdot 10^{-3}\text{ eq.;} & Ag: 0,6688/107,87 = 6,2 \cdot 10^{-3}\text{ eq.} \\
 Cu: 0,197/31,77 = 6,2 \cdot 10^{-3}\text{ eq.;} & O_2: 34,74/5604 = 6,2 \cdot 10^{-3}\text{ eq.}
 \end{array}$$

Il risultato dell'esperienza mostra che, in accordo alla legge di Faraday, le quantità di specie chimiche formate agli elettrodi per il passaggio di una stessa quantità di elettricità sono proporzionali ai loro pesi equivalenti.

Tabella — Potenziali standard di semielementi in soluzione acquosa e a 25 °C, riferiti all'elettrodo standard di idrogeno (SHE, nota 25).

Semireazione	E_0 (V)	Semireazione	E_0 (V)
$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3,040	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_8^{2-}$	0,081
$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2,931	$S + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S + 2H_2O$	0,142
$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2,868	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+} (HCl\ 1F)$	0,151
$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2,7108	$Cu^{+2} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0,153
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,372	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0,2681
$H_3O^+ + e \rightleftharpoons H_2O + H$	-2,10	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0,342
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,662	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	0,401
$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	-1,630	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0,521
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	-1,215	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,535
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1,185	$O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2 + 2H_2O$	0,682
$Cr^{3+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-0,913	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771
$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,8277	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0,7973
$Te + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Te + 2H_2O$	-0,783	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,7996
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,7618	$2NO_3^- + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons N_2O_5 + 6H_2O$	0,803
$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0,744	$NO_3^- + 3H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + 4H_2O$	0,934
$As + 3H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons AsH_3 + 3H_2O$	-0,608	$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 6H_2O$	0,957
$H_3PO_2 + H_3O^+ + e \rightleftharpoons P + 3H_2O$	-0,508	$Br_{2(l)} + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,065
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,447	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	1,118
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,407	$MnO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 6H_2O$	1,224
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,403	$O_2 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftharpoons 6H_2O$	1,229
$Se + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Se + 2H_2O$	-0,400	$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21H_2O$	1,232
$Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$	-0,336	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,358
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,277	$ClO_2^- + 6H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 9H_2O$	1,451
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,257	$PbO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 6H_2O$	1,455
$Mo^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mo$	-0,200	$MnO_2 + 8H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$	1,507
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,1374	$HClO + H_3O^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 2H_2O$	1,611
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,1263	$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons 4H_2O$	1,776
$2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$	0	$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+} (H_2SO_4\ 2F)$	1,83
$NO_3^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	0,01	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2,866

Raffinazione del Cu

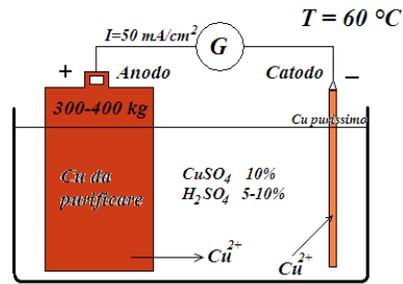
Circa 7 000 000 di ton/anno di rame pari all' 80% della produzione metallurgica mondiale vengono raffinate

Il rame metallurgico ha una purezza media del 98.5-99.5 %

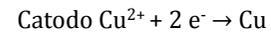
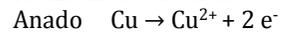
Il rame per essere utilizzato come conduttore richiede una purezza > del 99.95%, solo del rame molto puro ha una elevata conducibilità elettrica, riducendo al minimo il riscaldamento del connettore per effetto Joule.

<i>Impurezze</i> ←	più nobili del Cu	Ag	$E^\circ = 0.80 \text{ V}$
		Au	$E^\circ = 1.5 \text{ V}$
		Pt	$E^\circ = 1.2 \text{ V}$
	meno nobili del Cu	Ni	$E^\circ = -0.257 \text{ V}$
		Cd	$E^\circ = -0.403 \text{ V}$
		Fe	$E^\circ = -0.447 \text{ V}$

Cella di elettrolisi



Reazioni elettrodiche:

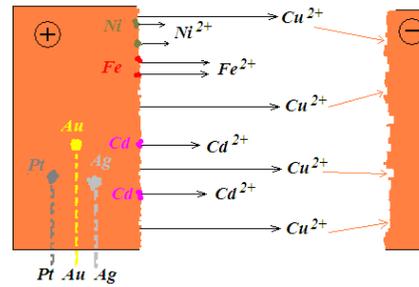


$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$

Impurezze

<p>Impurezze</p>	<p>←</p>	più nobili del Cu	
		Ag	$E^\circ = 0.80 \text{ V}$
		Au	$E^\circ = 1.5 \text{ V}$
		Pt	$E^\circ = 1.2 \text{ V}$
		meno nobili del Cu	
		Ni	$E^\circ = -0.257 \text{ V}$
Cd	$E^\circ = -0.403 \text{ V}$		
Fe	$E^\circ = -0.447 \text{ V}$		

Meccanismo di elettrolisi



I metalli meno nobili del rame passano in soluzione durante l'elettrolisi insieme al Cu. Questi, **Fe, Ni e Cd**, proprio perché meno ossidanti del Cu non si riducono al catodo restando in soluzione come ioni.

I metalli più nobili (**Ag, Au, Pt, Pd, Te, Sb**) non si ossidano e, scalzato il rame che li contiene, cadono sul fondo della cella formando i così detti **fanghi anodici** (ovviamente preziosissimi).

- La raffinazione elettrochimica dei metalli è assai conveniente perché il consumo di energia elettrica è modesto, in quanto la d.d.p. di elettrolisi (dell'ordine dei decimi di Volt) è dovuta, in pratica, soltanto alla sovratensione di concentrazione e alla caduta ohmica e non al processo elettrochimico
- $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$, $\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Me}$ $\Delta G \approx 0$
- Nel caso della raffinazione elettrochimica del Cu il consumo di energia è di $\sim 0.25 \text{ kWh} \cdot \text{kg}$ (1/10 di quello che sarebbe necessario nella raffinazione per via chimica)