

Elettrolisi

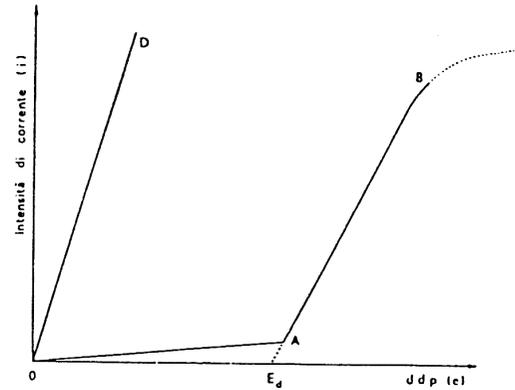


Fig. — Comportamento di conduttori di prima specie (OD) e di seconda specie (OAB) nei riguardi della proporzionalità fra differenza di potenziale applicata e intensità di corrente che attraversa i conduttori stessi.

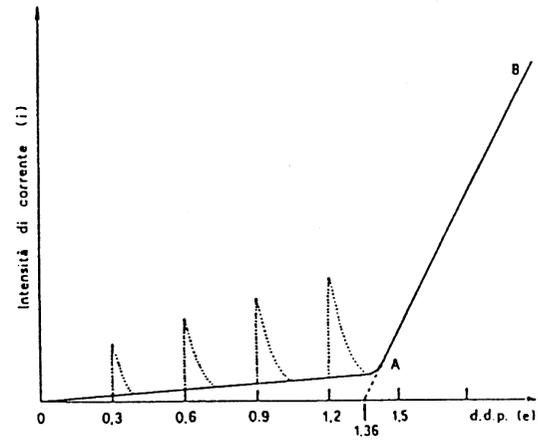
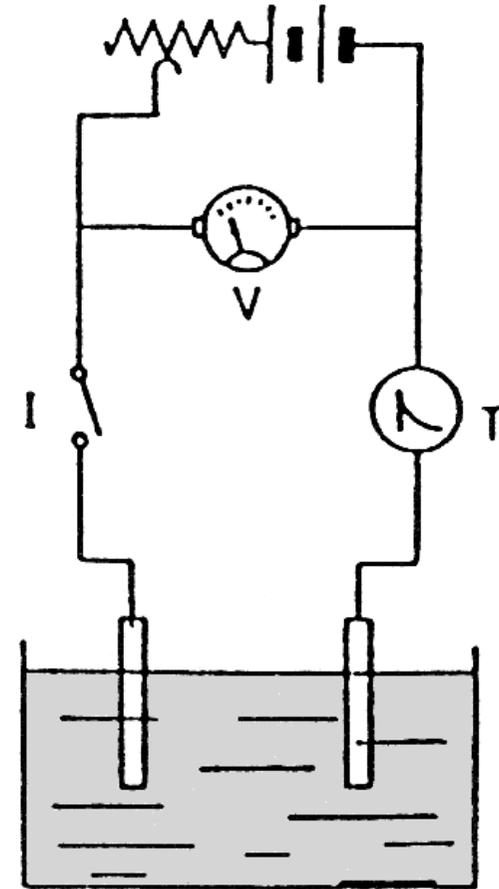
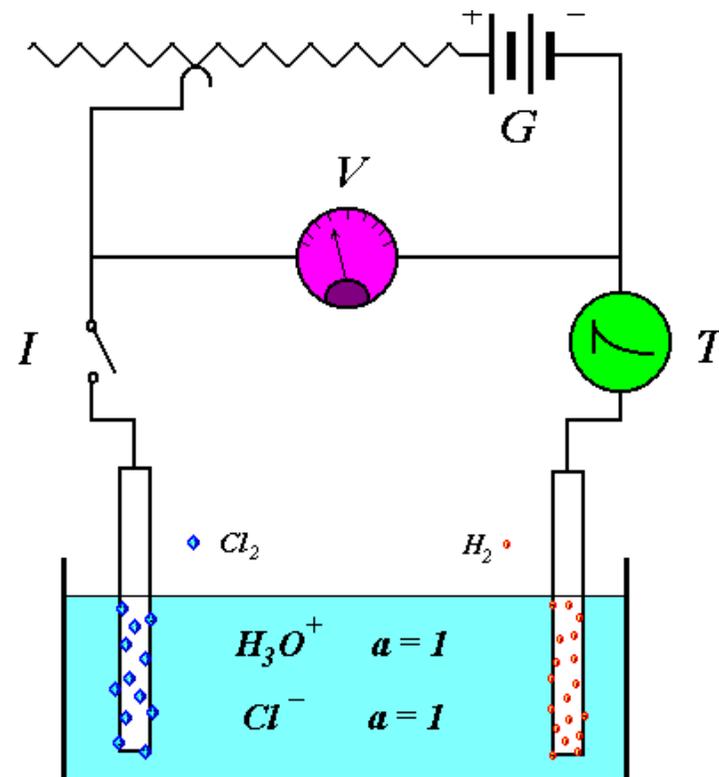
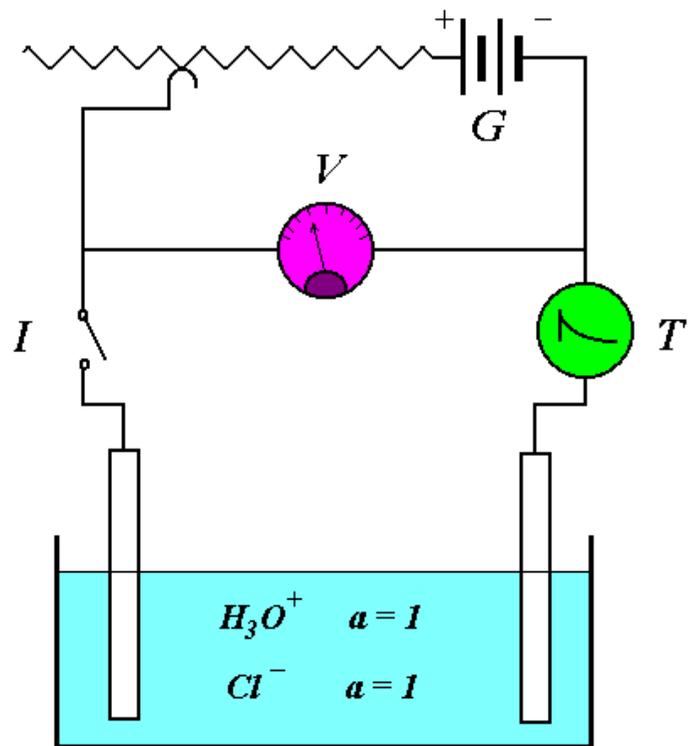
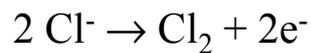


Fig. — Tratto pieno: andamento della corrente in funzione dell'aumento della d.d.p. applicata agli elettrodi di una cella elettrolitica (elettrodi inerti in HCl con $a=1$); per le parti tratteggiate v. nota 1.

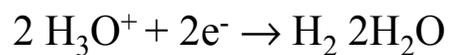




(+) Anodo ossidazione:

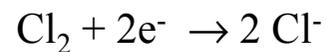


(-) Catodo riduzione:



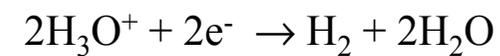
Pila

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:

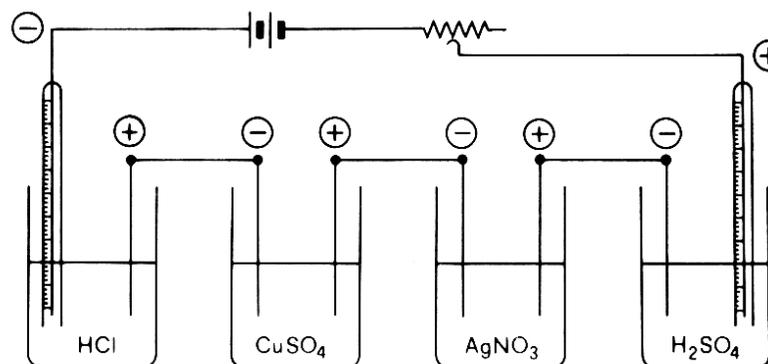
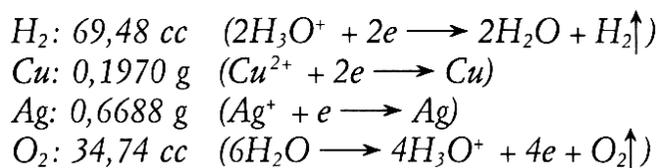


$$E_D = 0.00 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}$$

$$E_S > E_D$$

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 elettrodeiche 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: $0\text{ }^\circ C$, 1 atm).



In base alle leggi di Faraday, ciascuna di queste diverse quantità deve corrispondere ad un ugual 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:

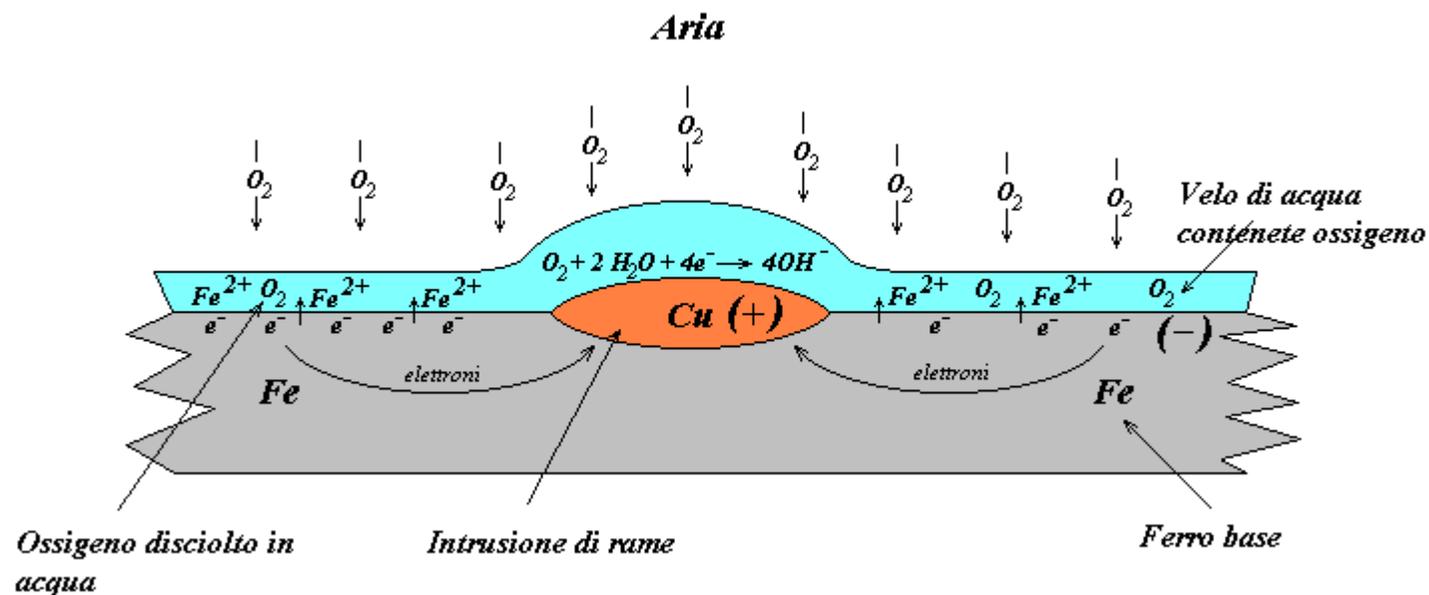
$$\begin{array}{ll}
 H_2): 69,48/11207 = 6,2 \cdot 10^{-3}\text{ eq.;} & Ag): 0,6688/107,87 = 6,2 \cdot 10^{-3}\text{ eq.} \\
 Cu): 0,197/31,77 = 6,2 \cdot 10^{-3}\text{ eq.;} & O_2): 34,74/5604 = 6,2 \cdot 10^{-3}\text{ eq.}
 \end{array}$$

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	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	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
$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2,7109	$Cu^{+2} + e \rightleftharpoons Cu^+$	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
$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-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	$2NO_3^- + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons N_2O_4 + 6H_2O$	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	$ClO_3^- + 6H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 9H_2O$	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	$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$	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

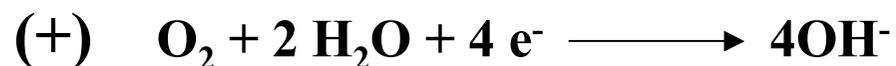
Corrosione galvanica



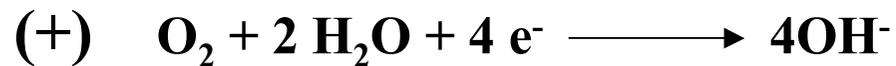
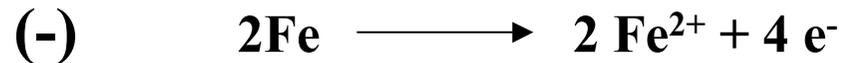
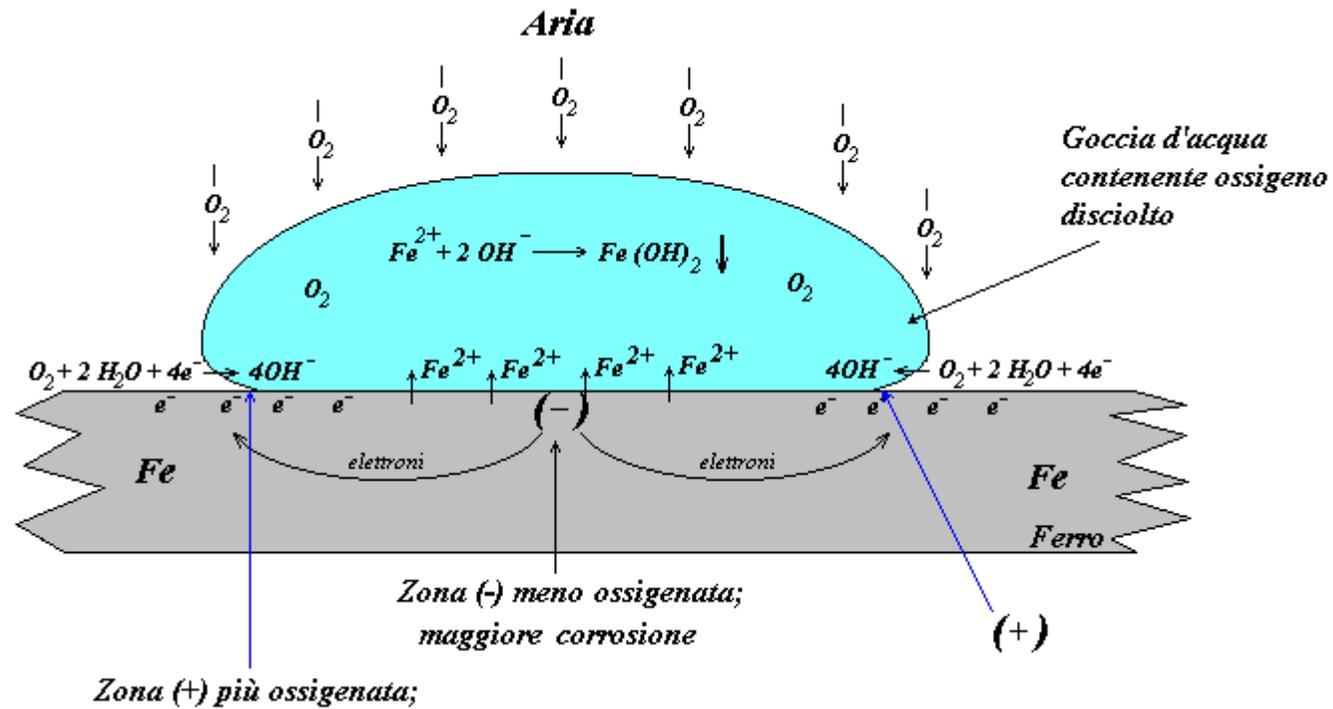
$$E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} = -0.45 V$$

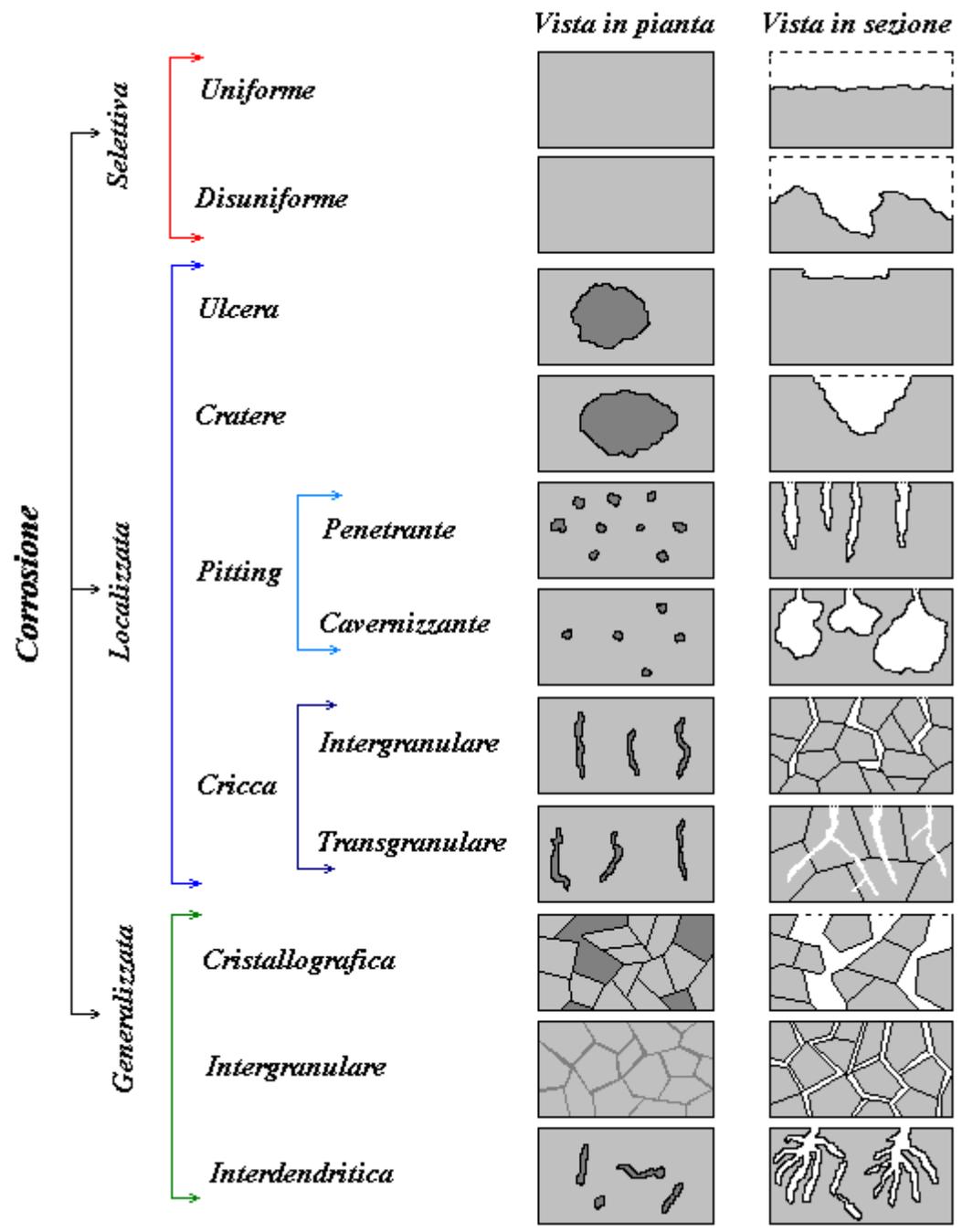
$$E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 0.34 V$$

$$E_{O_2/4OH^{-}}^{\circ} = 0.401 V$$



Corrosione per aerazione differenziale





Passivazione dei metalli

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	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	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
$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2,7109	$Cu^{+2} + e \rightleftharpoons Cu^+$	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
$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-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	$2NO_3^- + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons N_2O_4 + 6H_2O$	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
$H_3PO_3 + H_3O^+ + e \rightleftharpoons P + 3H_2O$	-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	$ClO_3^- + 6H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 9H_2O$	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	$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$	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

Metalli passivabili

I° Classe: Ni, Cr

-Il velo di ossido è assai sottile (pochi strati molecolari)

- Buon conduttore elettronico

- Il metallo acquista il comportamento di un metallo nobile

-Il velo di ossido è spesso qualche nm

II° Classe: Al, Zr

- Non è un buon conduttore elettronico

- Il metallo non si comporta da metallo nobile

III° Classe: Zn, Cd - Il velo di ossido è un buon conduttore elettronico se sottile e cattivo conduttore se spesso

Perché alcuni metalli si passivano ed altri no

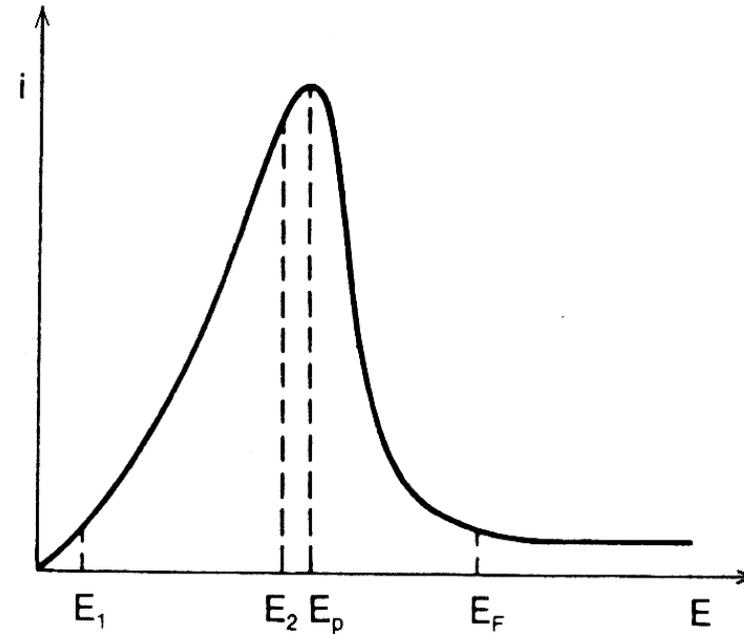
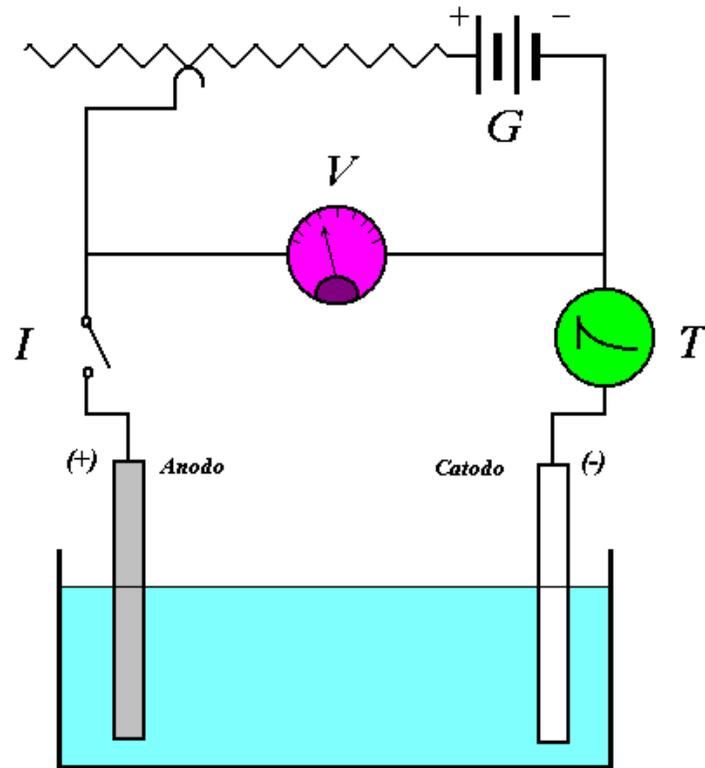


Figura — Passivazione:
 $E_1 \rightarrow E_2$ zona di corrosione;
 E_p potenziale di passivazione;
 E_F potenziale di Flade (oltre il quale si ha la zona di passivazione).

Perché si verifichi il fenomeno della passivazione è necessario che il metallo sia facilmente ossidabile ($E^\circ \ll 0$) e che si formino con lo ione del metallo composti con prodotto di solubilità piccolissimo.

Protezione contro la corrosione

- 1) **Ricoperture metalliche** con metalli più nobili o con metalli che danno passivazione
- 2) **Ricoperture non metalliche** con vernici, smalti, materie plastiche ecc...
- 3) **Inibitori** possono essere sostanze organiche o inorganiche. Il principio è quello di formare con i prodotti dell'ossidazione dei composti poco solubili e ben aderenti al metallo in modo da passivarlo (silicati, cromati, fosfati ecc..)
- 4) **Protezione catodica ed anodica**

Figura Schemi di protezione catodica contro la corrosione.

