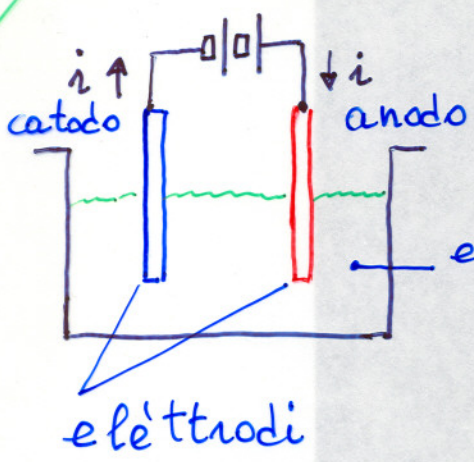


Trento
9/9/96

elettrolisi

MARCO TRAINI
Dip.to Fisica
Univ. di Trento



- elettrolita
- acidi
 - basi
 - sali

- disciolti in H_2O o altro solvente
- ridotti allo stato fuso

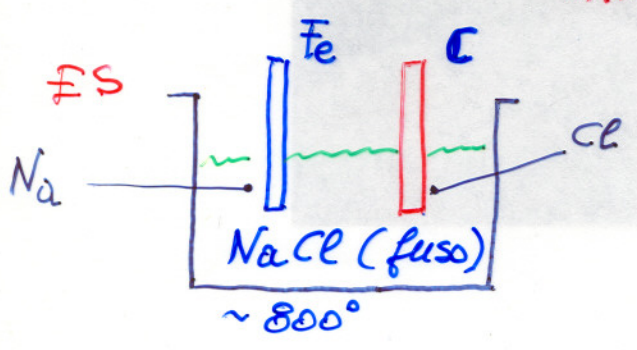
→ quando si stabilisce una corrente elettrica il liquido subisce una decomposizione chimica.

FENOMENOLOGIA

- i prodotti della decomposizione appaiono UNICAMENTE sulla superficie degli elettrodi (mai all'interno del liquido)
- la molecola dell'elettrolita si scompone in due parti
- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. metallo (se sale o base) • idrogeno (se acido) | <ol style="list-style-type: none"> 2. radicale della molecola • gruppo OH (base) |
|--|--|

⇓
CATODO

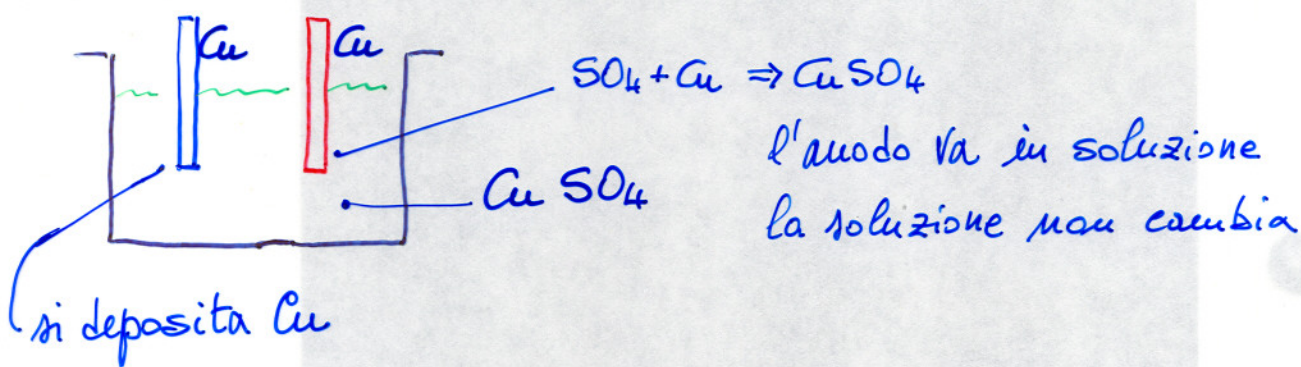
⇓
ANODO



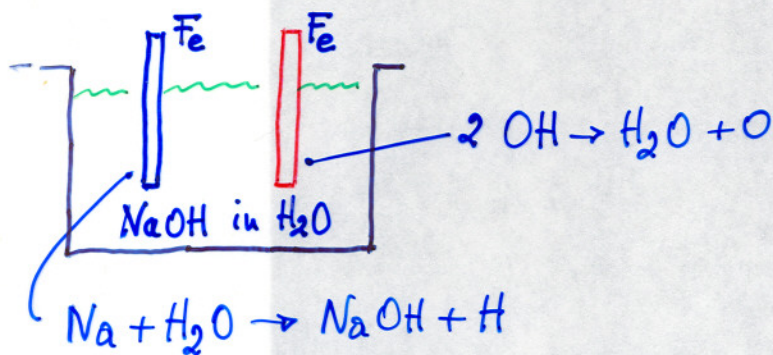
n.b. se l'elettrolita è acqua distillata la corrente è trascurabile
 $\rho = 10^3 \div 10^5 \text{ ohm/metro}$

complicazioni interessanti (reazioni secondarie)

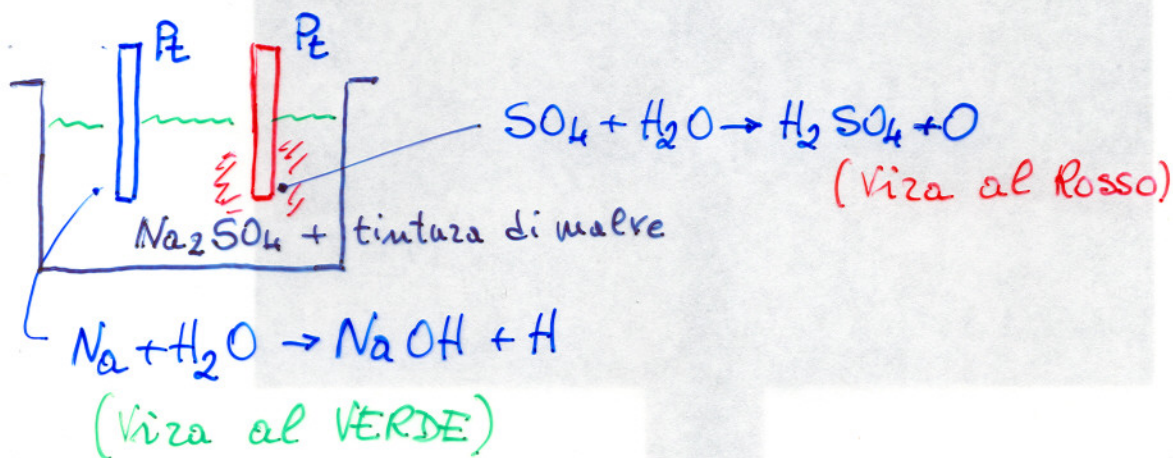
- purificazione elettrolitica del rame



- preparazione industriale di O_2 e H_2

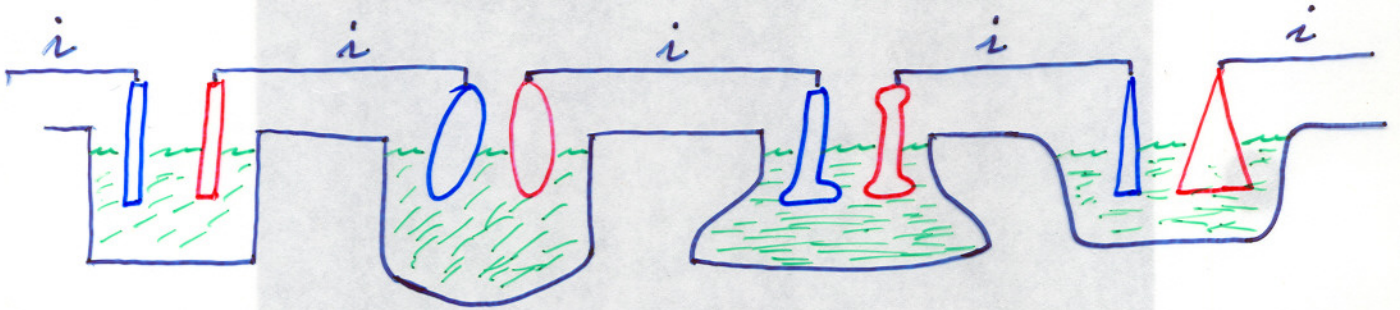


- cerca poli elettrici



le grandezze determinanti

- Vasche in serie
- stesso elettrolita



la massa m dell'elettrolita decomposto è la stessa in tutte le vasche.

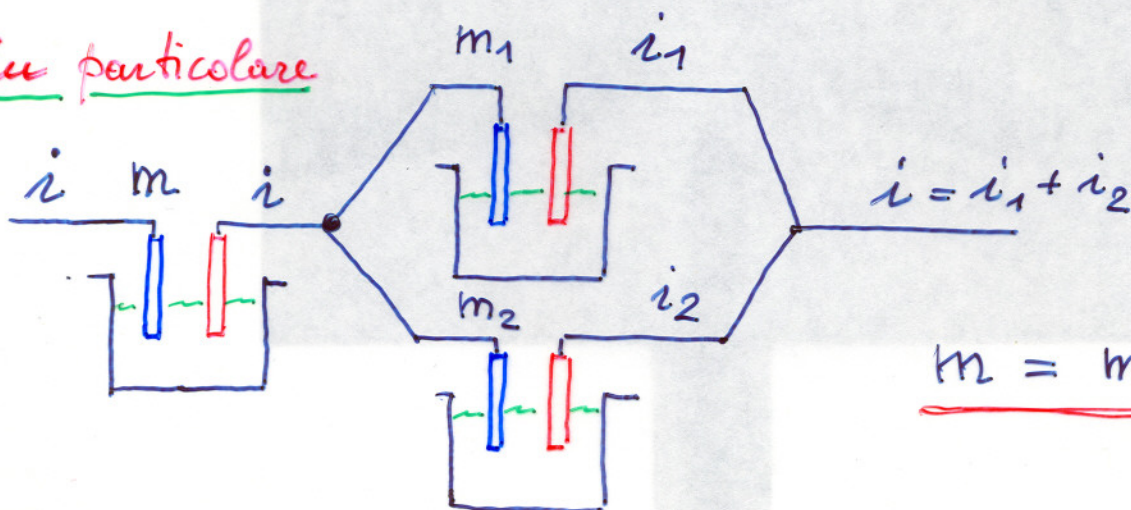
non dipende

- dalla forma delle vasche
- dalla forma degli elettrodi
- dalla concentrazione dell'elettrolita
- dalla temperatura della soluzione

dipende

- dalla natura chimica dell'elettrolita
- dall'intensità di corrente i
- dalla durata del processo t

in particolare



$$\underline{m = m_1 + m_2} !$$

le leggi dell'elettrolisi

FARADAY (1833)

corrente costante

$$m = k \cdot i \cdot t = k \cdot Q_{tot}(t)$$

massa liberata all'elettrodo

carica totale trasportata

massa liberata dal passaggio di 1 Coulomb (equivalente elettrochimico)

dipende dalla natura chimica dell'elettrolita (se compare con la stessa Valenza)

Ag	$k = 1.118 \text{ mg/C}$	(AgCl, AgI)
Cu	$k = 0.3295 \text{ mg/C}$	CuSO4 (ramico) Valenza 2
Cu	$k = 0.6590 \text{ mg/C}$	CuCl (ramoso) Valenza 1

$k = \frac{1}{F} \frac{M}{v}$ massa atomica in grammi

v ← Valenza nella combinazione considerata

costante di Faraday (Coulomb)

$$m = \frac{1}{F} \frac{M}{v} Q_{tot}$$

se $m = \frac{M}{v}$ $Q_{tot} = F$

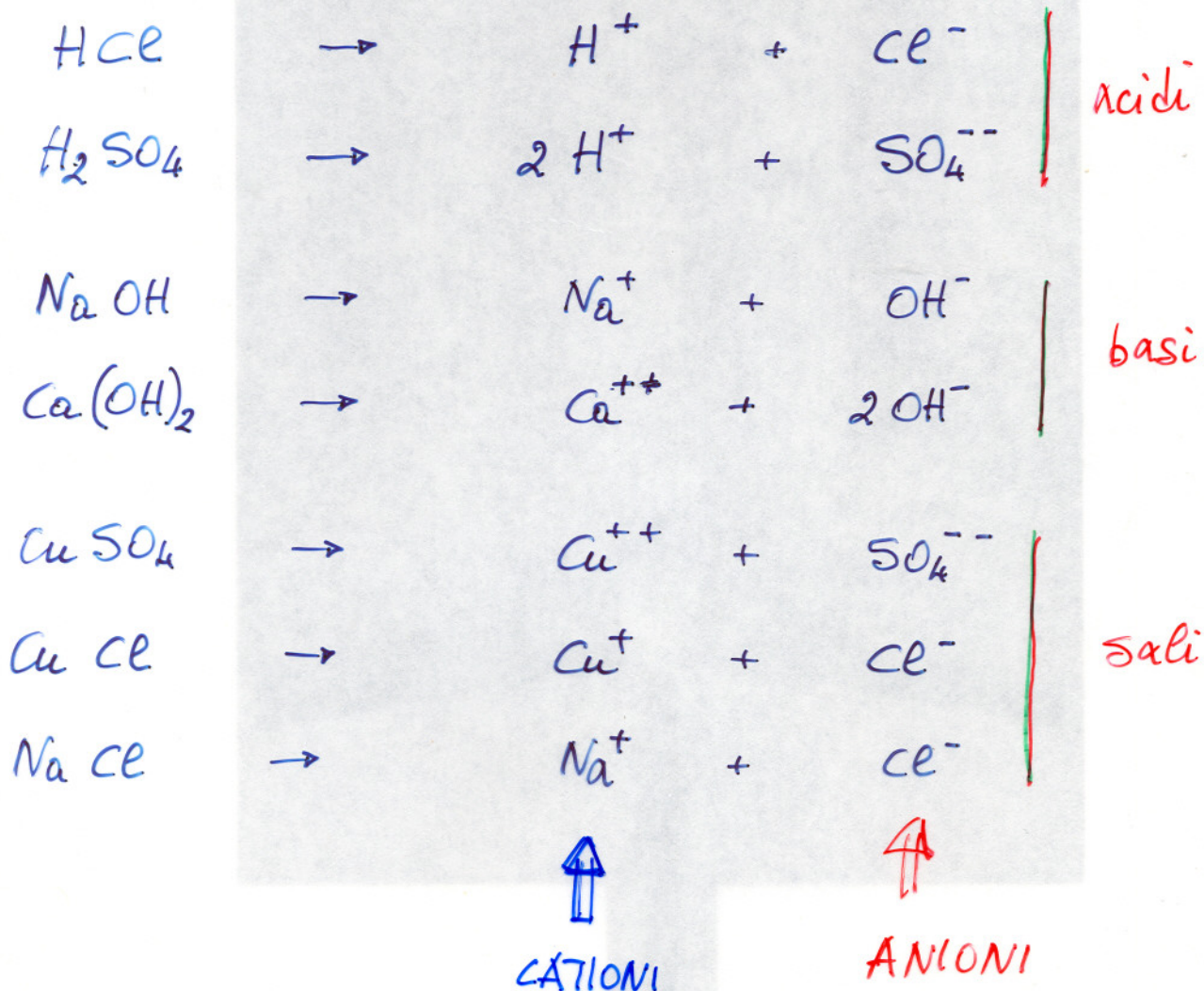
la quantità di carica per liberare un grammo-equivalente è costante $F \cong 96520.1 \pm 2.5 \text{ Coulomb}$

interpretazione dei risultati sperimentali

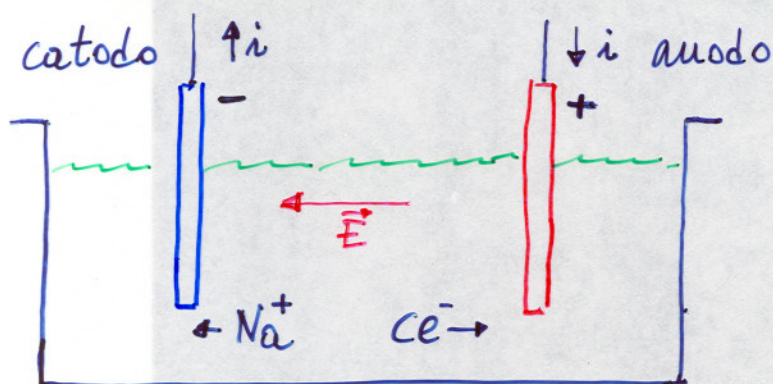
- chiave di volta : IPOTESI IONICA (Arrhenius 1886)

la dissociazione chimica **NON** è prodotta dal passaggio di corrente elettrica, è pre-esistente e dovuta allo scioglimento della sostanza nel solvente.

I prodotti di dissociazione sono carichi (**IONI**)
(somma delle cariche = 0 !)



gli ioni



n.b. le proprietà chimiche degli IONI devono essere MOLTO diverse da quelle del corrispondente atomo neutro quando arrivano all'elettrodo metallico perdono la loro carica e diventano atomi neutri, manifestando così le loro proprietà chimiche.

• le ipotesi spiegano:

- # la dissociazione delle molecole dell'elettrolita in atomi neutri
- # che la produzione di tali atomi neutri avvenga solo agli elettrodi
- # il passaggio di corrente (movimento degli ioni)
- # le leggi dell'elettrolisi.... (continua)
- # altre proprietà delle soluzioni.... ***
(punto di ebollizione, di congelamento, conducibilità, proprietà ottiche, ...)

gli ioni e le leggi dell'elettrolisi

... continua

$$m = N_{ioni}(t) \cdot m_{ione} = \frac{Q_{tot}(t)}{q_{ione}} \cdot m_{ione}$$

m : massa liberata
 $N_{ioni}(t)$: n° ioni accumulati
 m_{ione} : massa del singolo ione
 $Q_{tot}(t)$: carica totale trasportata
 q_{ione} : carica del singolo ione

... perchè uno ione ha una sua massa e una sua carica.

$$m = k Q_{tot} = \frac{m_{ione}}{q_{ione}} \cdot Q_{tot}$$

interpretazione microscopica dell'equivalente elettrochimico

• nell'ipotesi dell'esistenza di cariche elementari

$$q_{ione} = q_e \cdot \nu$$

q_e : valore della carica elementare
 ν : valenza

inoltre

$$m_{ione} = \frac{M}{N_{Avog.}}$$

(massa atomica in grammi) (n° di Avogadro)

$$m = \frac{M}{N_{Avog.} \cdot q_e \cdot \nu} Q_{tot} \equiv \frac{1}{F} \frac{M}{\nu} Q_{tot}$$

$$F = 96520 \text{ C} \approx 6 \cdot 10^{23} \cdot q_e$$

$$q_e \approx 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Coul.}$$

$$F = N_{Avog.} \cdot q_e$$

* relazione fondam. tra grandezze indep.

- N_{Avog} - teoria cinetica dei gas
 - F - elettrolisi
 - q_e - exp. di Millikan
- } det. di N_{Avog} .