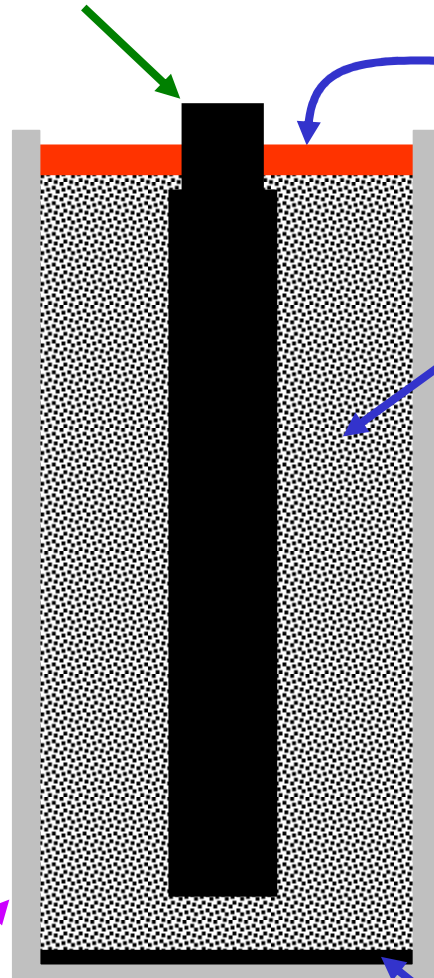




Tipi di pile

PILE ZINCO-CARBONE (Pile Leclanché)

Grafite (catodo)



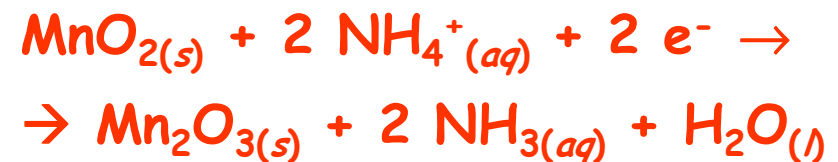
Chiusura in plastica

Impasto di $ZnCl_2$,
 NH_4Cl e polvere
di carbone

L'involucro di zinco:



Sulla superficie di grafite:



Involucro di zinco
(anodo)

$MnO_{2(s)}$

PILE ALCALINE (a voltaggio costante)

Grafite (catodo)

Chiusura in plastica

Impasto di $ZnCl_2$,
 KOH e polvere di
carbone

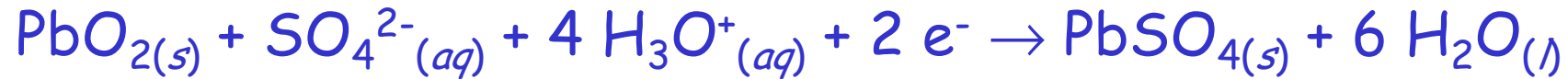
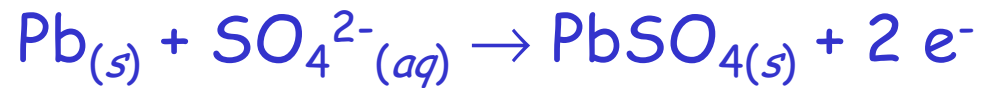


Involucro di zinco
(anodo)

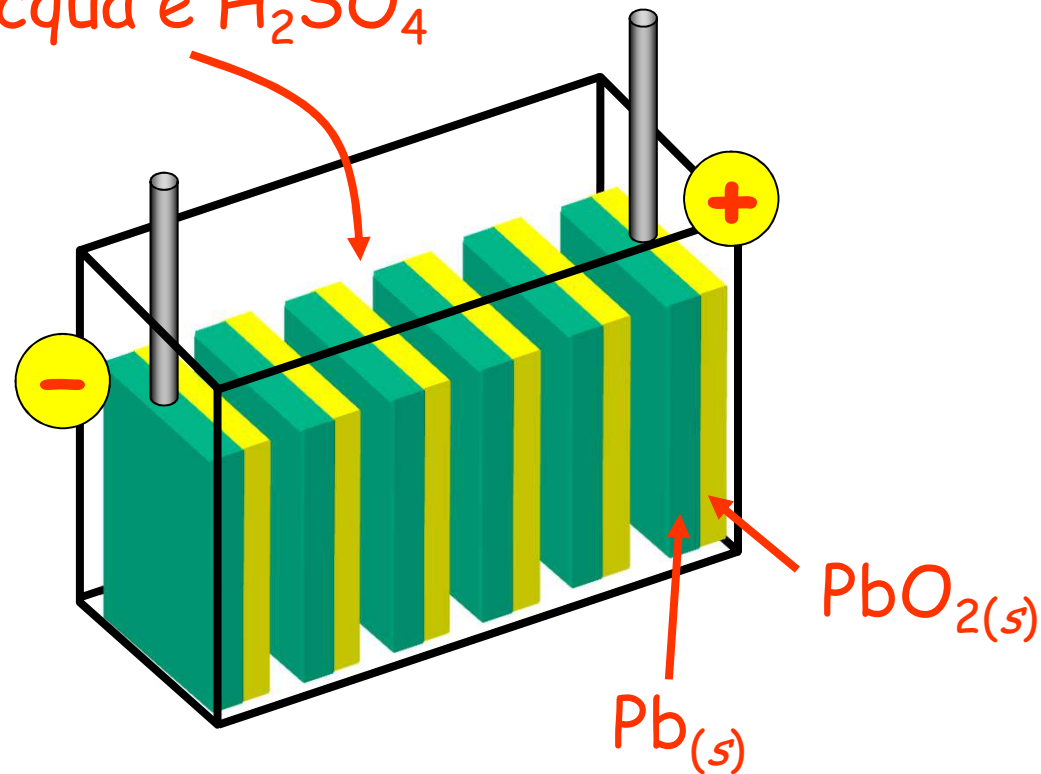
$MnO_{2(s)}$

Vantaggi: tempo di vita più lungo, nessuna caduta di tensione anche con alta intensità di corrente; **Svantaggi:** costo più elevato rispetto alle pile a secco

BATTERIE AL PIOMBO (accumulatori)

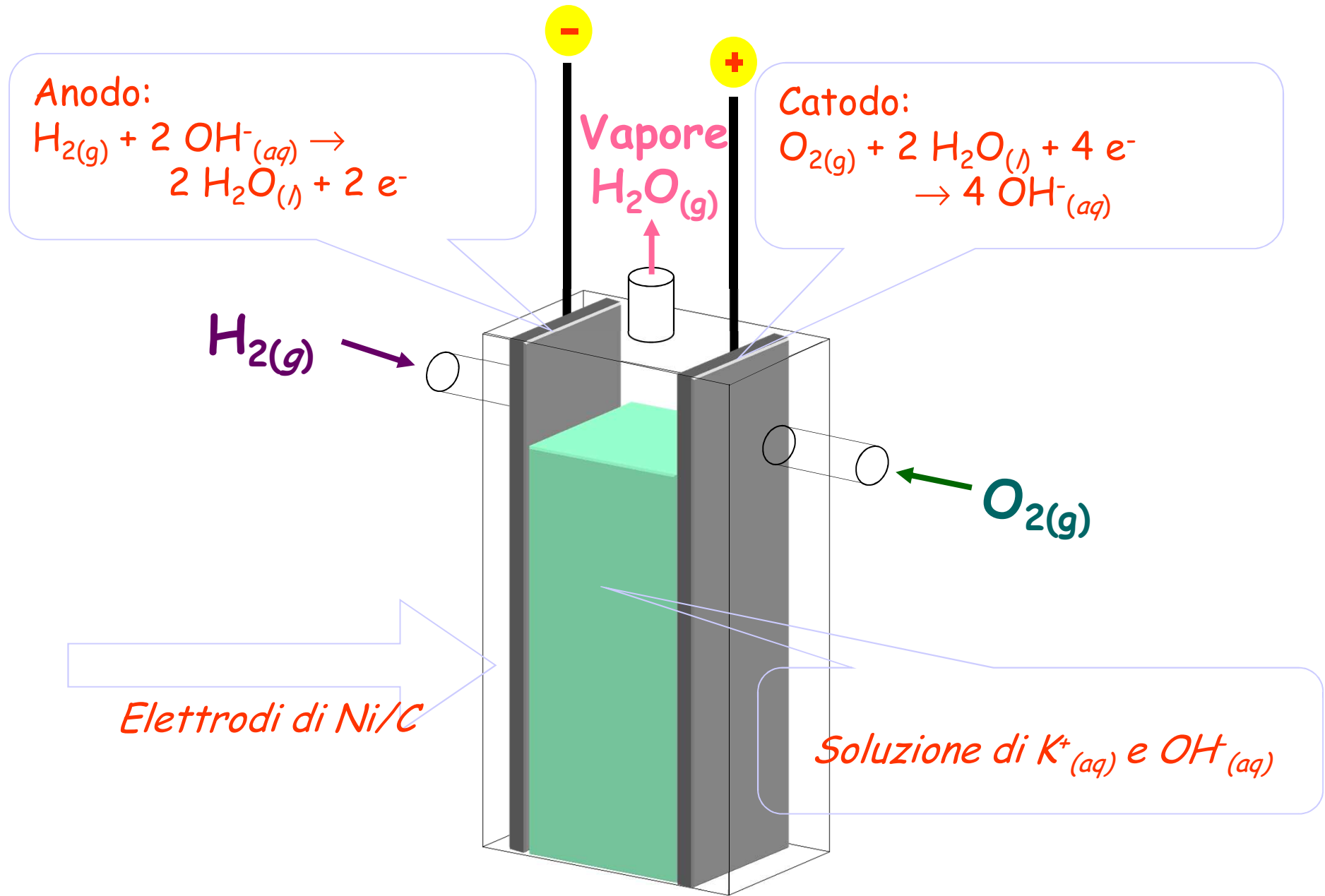


soluzione di acqua e H_2SO_4

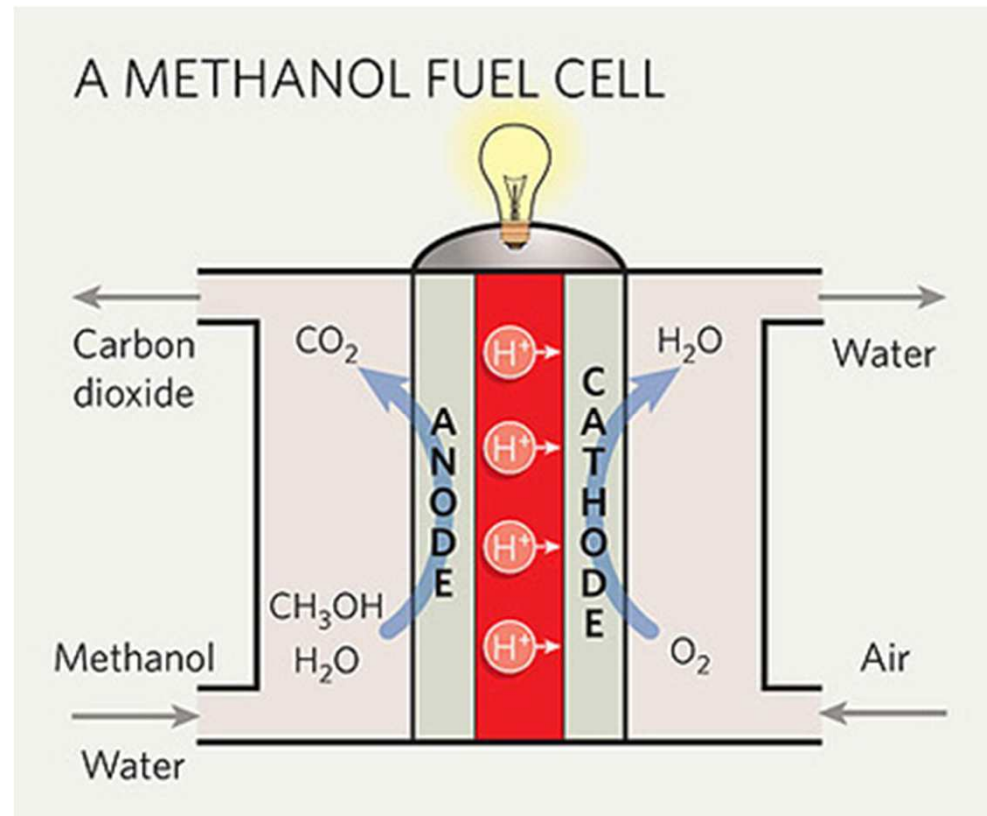


Vantaggi: correnti molto elevate, affidabile e di lunga vita, bene a basse temperature **Svantaggi:** Il piombo è un metallo pesante tossico. Perdita di capacità dovuta a stress meccanici

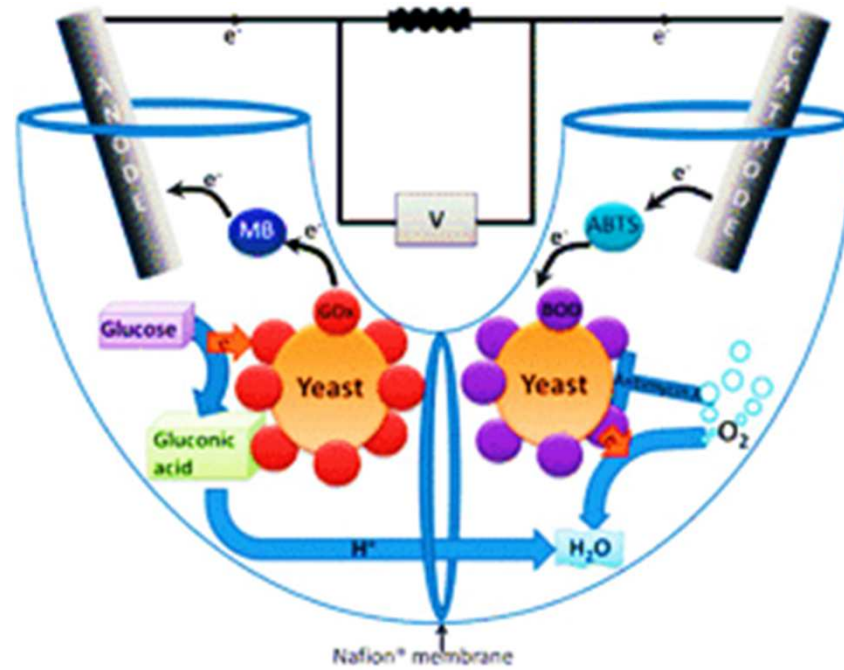
CELLA A COMBUSTIBILE (FUEL CELL)



CELLA A COMBUSTIBILE (METANOLO)



CELLA A BIOCOMBUSTIBILE (con enzimi)



ELETTROLISI



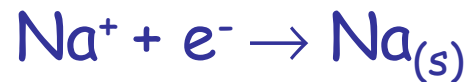
Elettrolisi

Processo ossidoriduttivo *non spontaneo* →
trasformazione di **energia elettrica** in **energia chimica**

Il passaggio di corrente elettrica avviene tra due elettrodi immersi in soluzione acquosa o in sali fusi

Deve essere sempre rispettata la stechiometria e, se sono possibili più processi, avviene sempre quello più spontaneo

L'elettrolisi è utile per la preparazione di **metalli fortemente riducenti** che non si ottengono puri per via chimica



$$E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} = - 2,71 \text{ V}$$



$$E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = - 2,36 \text{ V}$$

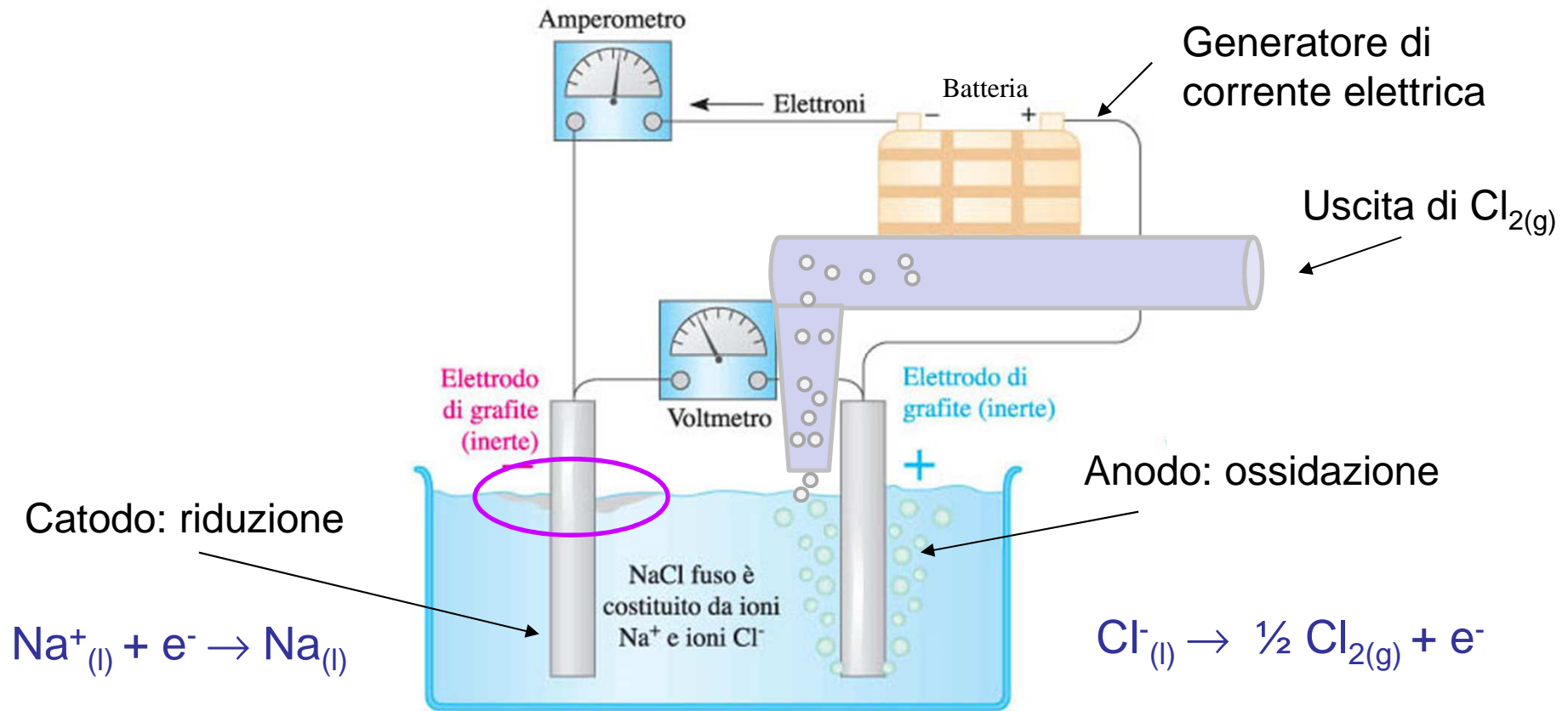


$$E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = - 1,68 \text{ V}$$

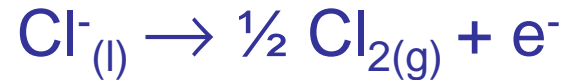
Sodio, magnesio, alluminio sono ottenibili puri solo con elettrolisi

Elettrolisi di sali fusi

Cella elettrolitica per la produzione di **sodio e di cloro** via elettrochimica (NaCl fonde a 810°C, miscela con CaCl₂ a 500°C)



La reazione globale che avviene nella cella elettrolitica è:



ha direzione opposta rispetto alla reazione spontanea

$$E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71 \text{ V}$$

Elettrolisi di soluzioni acquose

Nel caso di elettrolisi di soluzioni acquose di un sale disciolto in acqua bisogna considerare anche le possibili reazioni che coinvolgono, ad entrambi gli elettrodi, l'acqua

L'acqua può dare una semireazione di riduzione di Idrogeno



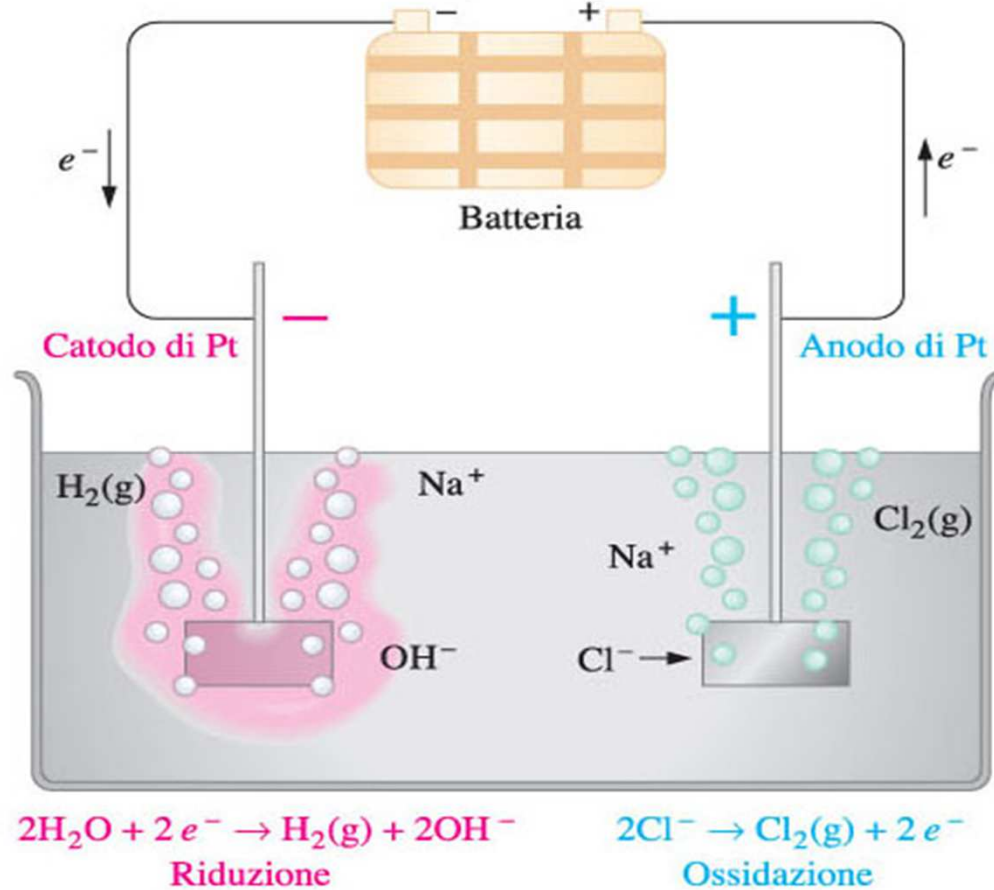
o di ossidazione di Ossigeno



Per valutare cosa si forma agli elettrodi bisogna considerare tutte le possibili semireazioni di riduzione al catodo e tutte le possibili semireazioni di ossidazione all'anodo

Cella elettrolitica per NaCl in soluzione acquosa

(Impianti Soda/Cloro)



Non si ottiene
Na ma H_2

-Al catodo si osserva solo la riduzione delle specie con il potenziale di riduzione maggiore (Idrogeno, $E^\circ = -0,83 \text{ V}$ vs. Sodio, $E^\circ = -2,71 \text{ V}$)

- All'anodo si osserva solo l'ossidazione della specie con il potenziale di riduzione minore

Produzione mediante Elettrolisi



Elettrolisi di KOH



Processo di Hall-Heroult

Elettrolisi di bauxite
(Al_2O_3) in criolite
(Na_3AlF_6) a 1000°C

Processo molto costoso,
necessaria ulteriore
purificazione

Conveniente riciclare Al



Elettrolisi di MgCl_2

Ottenuto dall'acqua di mare

Purificazione di metalli

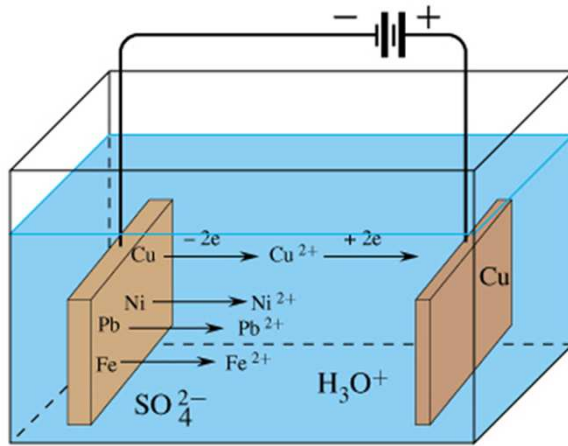
Purezza del Cu metallico ottenuto industrialmente: 97-99%; 3-4%: Au, Pb, Ag, Fe, Ni. Non è sufficiente per alcune applicazioni (conduttore elettrico).

Anodo: Lastra di rame non puro

Soluzione elettrolitica: CuSO_4 1 M in ac. solforico 0,5-1 M

Catodo: Lamina di rame ultrapuro

ΔV applicata: 0,5 V

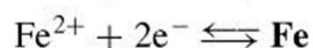
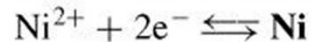
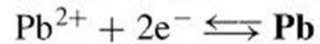
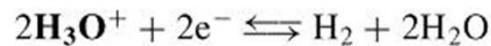
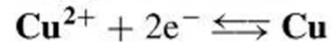
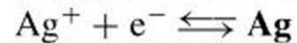
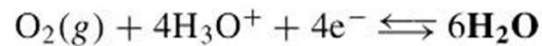
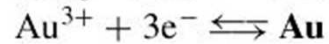
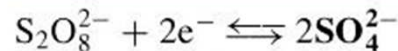


All'anodo si ossida Cu insieme a Pb, Fe, Ni che hanno un E° più basso (< 0)



Semireazioni riguardanti le specie (in grassetto) presenti agli elettrodi nel processo di purificazione elettrolitica de

Semireazione



Al catodo si riduce solo Cu



Si ottiene Cu al 99,98%

Au e Ag non si ossidano e formano i preziosi fanghi anodici

CORROSIONE DEI METALLI

Fenomeni chimici che risultano nella degradazione di un metallo (peggioramento delle proprietà chimiche e fisiche).

Alla base c'è sempre un processo di **ossidazione del metallo**

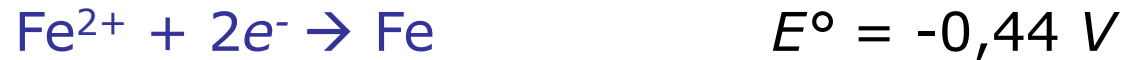
- Corrosione di **origine chimica** dovuta alla presenza contemporanea di **ossigeno e acqua** e di altre sostanze (CO, CO₂, SO₂, H₂S, NH₃, H₂SO₄, HNO₃, ecc.)
- Corrosione dovuta alle **correnti elettriche vaganti** nel terreno: fenomeni di elettrolisi nei quali le strutture metalliche interrate fungono da elettrodi, l'acqua e i sali funzionano da elettroliti
- Corrosione **galvanica** (si crea una differenza di potenziale)
- **Passivazione**

Corrosione chimica

Alcuni esempi dovuti ad alcuni gas:

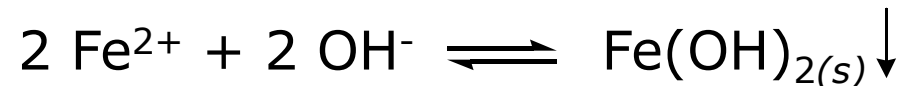
- **O₂**: attacca ad es. il ferro anche a T amb; forma ossidi stabili (Fe₃O₄) e solubili in acqua o croste. Con Cu, Al, ecc. → passivazione
- **H₂**: penetra nell'acciaio e forma CH₄ gassoso con il carbonio della lega. Indebolisce gli acciai
- **SO₂**: con vapor d'acqua può formare acido solforico che buca gli acciai

Corrosione del ferro



L'ossigeno agisce da ossidante sul ferro soprattutto in amb. basico l'acqua soprattutto in amb. acido

Gli ioni Fe^{2+} formati reagiscono con gli ioni OH^{-} in amb. basico:

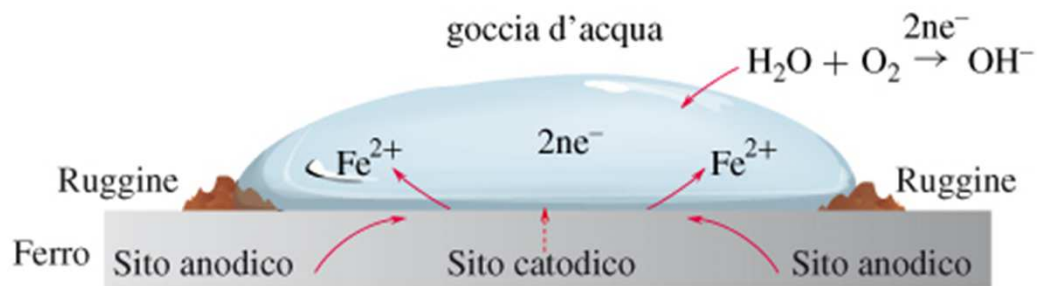


Si sottraggono ioni Fe^{2+} e di conseguenza altri se ne riformano

La formazione di $\text{Fe}(\text{OH})_2$ solido è l'inizio della corrosione del Fe che si ossida poi a Fe(III) e si **arrugginisce**



$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = ossido di ferro(III) idrato \rightarrow **ruggine**



Corrosione galvanica

Inclusione di un metallo più nobile (E° più alto) in altro metallo in presenza di ioni (es. soluzione acquosa)

Es.: inclusioni di Cu ($E^\circ = 0,337 V$) nel Fe ($E^\circ = - 0,45 V$)

→ formazione di una pila → il metallo meno nobile funziona da anodo, si ossida e passa in soluzione

Nel materiale si ha circolazione di corrente continua.

Questo processo può essere sfruttato per proteggere il metallo più nobile dalla corrosione .



PASSIVAZIONE

Metalli con **potenziale di riduzione molto alto** resistono molto bene alla corrosione (**Cu**, $E^\circ = + 0,337 \text{ V}$; **Au**, $E^\circ = + 1,42 \text{ V}$)

Alcuni metalli che hanno un **potenziale di riduzione molto negativo** (**Al**, $E^\circ = - 1,66 \text{ V}$; **Ti**, $E^\circ = - 0,89 \text{ V}$; **Cr**, $E^\circ = - 0,74 \text{ V}$) resistono meglio alla corrosione di altri metalli che hanno un E° molto meno negativo (**Fe**, $E^\circ = - 0,45 \text{ V}$)

Al, Cr, ecc a contatto con l'atmosfera a causa della corrosione si ricoprono rapidamente di un sottilissimo velo di **ossido** che costituisce una barriera molto aderente, insolubile in acqua

Questo fenomeno è chiamato **PASSIVAZIONE DEI METALLI**

Condizioni per la **PASSIVAZIONE:**

- E° molto negativo, rapida corrosione iniziale del metallo
- formazione di uno strato molto sottile di ossido, insolubile e poco reattivo
- dimensioni reticolari dell'ossido poco diverse (10-15%) da quelle del metallo: buona adesione tra strato di ossido e metallo

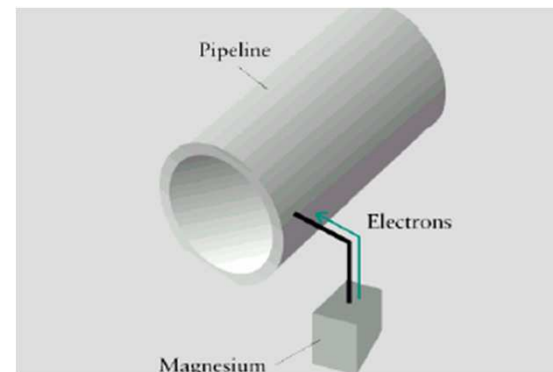
Passivazione spontanea: migliore protezione contro la corrosione

Protezione dalla corrosione

Rivestimenti con strati impermeabili (vernici, materie plastiche, vetro, ecc.); lo strato non deve presentare difetti

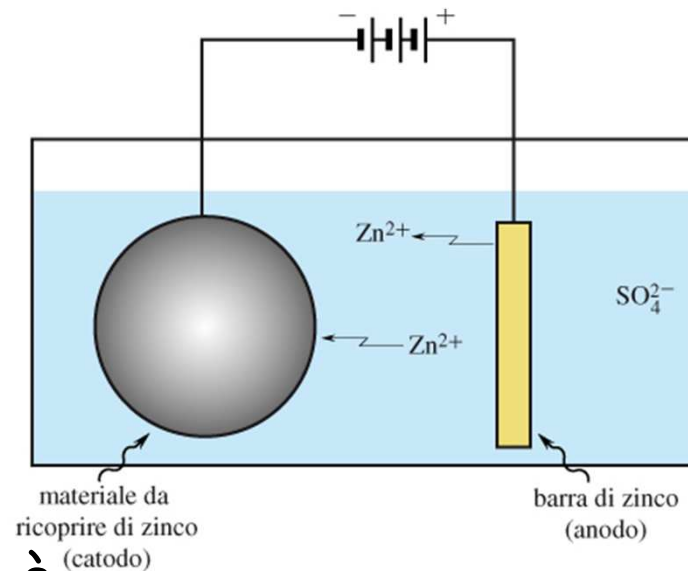
Elettrodeposizione: rivestimento con un metallo avente E° più negativo (Zn, Cr, Ni) che tende a passivarsi. Con metalli aventi E° maggiore del Fe, lo strato deve essere assolutamente continuo per evitare la corrosione galvanica

Protezione catodica: l'oggetto di Fe viene collegato ad un altro metallo avente E° più negativo (es. Mg) che si comporta da **anodo sacrificale** ossidandosi al posto del Fe. Tipico di tubazioni, cisterne, navi



Elettrodeposizione di metalli

È possibile rivestire un metallo con un sottile strato di un altro metallo. Ad es. l'acciaio può essere placcato con Zn. L'oggetto viene immerso in una soluzione di un sale di zinco e funge da catodo di una cella elettrolitica.



La reazione catodica è



con deposizione di zinco sulla superficie dell'oggetto

È possibile utilizzare altri metalli per l'elettrodeposizione:

- Cr da H_2CrO_4
- Ni da $NiSO_4$
- Ag, Au e Cd dai cianuri corrispondenti

