

L' elettrolisi dell' acqua

Materiali occorrenti:

Voltmetro di Hoffmann con elettrodi in platino - Generatore c.c. 6/12 volts 0.5 A - Acido solforico sol. 5 % ca. - Solfato di sodio sol. 5 % ca. - Idrossido di sodio sol. 5 % ca. - Sostegno - Cavi.

Richiami teorici:

L'elettrolisi dell'acqua avviene quando nel solvente sia presente un elettrolita. L'elettrolita può essere, come noto, un acido, una base, un sale dissociati. Si possono verificare quindi le tre situazioni di cui alle esperienze.

Da ricordare che l'acqua è formata in massima parte da molecole indissociate di H_2O e solo 1 molecola su 550 milioni è dissociata in H_3O^+ ed OH^- .

Gli ioni H_3O^+ ed OH^- hanno, come noto, concentrazione molare eguale ed il prodotto (K_w) di tali concentrazioni, a 25°C , è $= 1.00 \times 10^{-14}$, da cui deriva che $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ e $[\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, mentre $[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ g} / 18.016 \text{ g/mol} = 55.5 \text{ mol/L}$.

Per questi motivi gli ioni H_3O^+ ed OH^- provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua possono essere trascurati ai fini delle reazioni elettrolitiche.

Esecuzione dell'esperienza:

Si monta il *voltmetro* sul suo sostegno inserendo gli elettrodi, montati su tappi in gomma, nei fori dei due tubi laterali. Si riempie l'apparecchio versando la soluzione scelta dal foro superiore, lasciando i rubinetti laterali aperti; non appena il liquido giunge al loro livello, si chiudono accuratamente.

Si collegano gli elettrodi, tramite due cavi, al generatore di c.c., indicando sul voltmetro quale sia il **catodo** (-) e quale sia l'**anodo** (+). Si accende il generatore, si nota uno sviluppo di gas ai due elettrodi.

Parte prima: elettrolisi di una soluzione acquosa diluita di Na_2SO_4 :

Si utilizza una soluzione di *solfato di sodio* 5 % ca.; prima dell'elettrolisi sono presenti nella soluzione molecole di H_2O dipolari, ioni Na^+ ed SO_4^{2-} provenienti dalla dissociazione del sale. Innescando l'elettrolisi si ottiene una migrazione di ioni e molecole, e cioè:

al **catodo** (-) migrano gli ioni a *carica positiva* Na^+ e le molecole di H_2O .

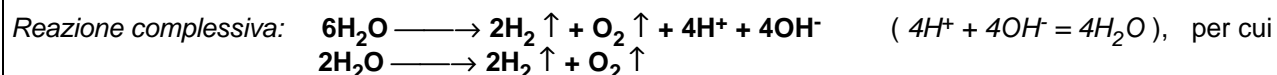
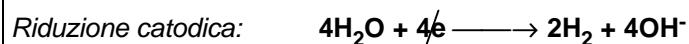
all'**anodo** (+) migrano gli ioni a carica negativa, SO_4^{2-} , e le molecole di H_2O .

Avvengono le seguenti reazioni ossidoriduttive

Al **catodo** si ha la riduzione di molecole di H_2O in quanto il loro potenziale redox ($E^0_{(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2)} = -0.83 \text{ v}$) è maggiore di quello di Na^+ ($E^0_{(\text{Na}^+ / \text{Na})} = -2.71$).

All'**anodo** si ha ossidazione di molecole di H_2O in virtù del loro potenziale ($E^0_{(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O})} = +1.23 \text{ v}$) minore di quello di SO_4^{2-} ($E^0_{(\text{SO}_4^{2-} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-})} = +2.05 \text{ v}$).

Le reazioni sono:



Parte seconda: elettrolisi di una soluzione diluita di NaOH :

In questa fase si utilizza una soluzione ca. 5 % di *idrossido di sodio*. Prima dell'innesco dell'elettrolisi sono presenti in soluzione molecole dipolari di H_2O e gli ioni OH^- e Na^+ provenienti dalla dissociazione della base. Attivando la reazione elettrolitica si ottiene una migrazione di ioni e molecole, e cioè:

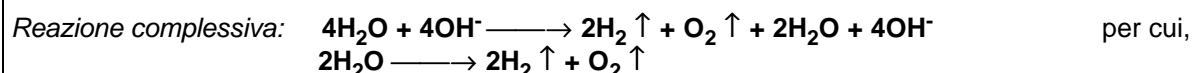
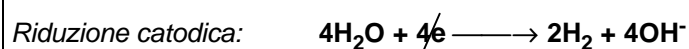
al **catodo** (-) migrano gli ioni a *carica positiva* Na^+ e le molecole di H_2O .
all'**anodo** (+) migrano gli ioni a carica negativa , OH^- , e le molecole di H_2O .

Avvengono le seguenti reazioni ossidoriduttive

Al **catodo** si ha la riduzione di molecole di H_2O in quanto il loro potenziale redox ($E^0_{(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2)} = - 0.83 \text{ v}$) è maggiore di quello di Na^+ ($E^0_{(\text{Na}^+ / \text{Na})} = -2.71$).

All'**anodo** si ha ossidazione di OH^- in quanto il loro potenziale ($E^0_{(\text{O}_2 / \text{OH}^-)} = +0.40 \text{ v}$) è minore di quello di H_2O ($E^0_{(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O})} = +1.23 \text{ v}$) .

Le reazioni sono:



Parte terza: elettrolisi di una soluzione diluita di H_2SO_4 :

Si utilizza una soluzione di *acido solforico* 5 % ca.; prima dell'elettrolisi sono presenti nella soluzione molecole dipolari di H_2O , ioni H_3O^+ ed SO_4^{2-} provenienti dalla dissociazione dell'acido. Innescando la reazione elettrolitica si ottiene una migrazione di ioni e molecole, e cioè:

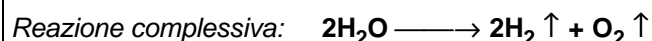
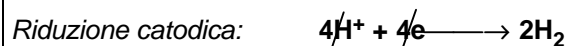
al **catodo** (-) migrano gli ioni a *carica positiva*, H_3O^+ e le molecole di H_2O .
all'**anodo** (+) migrano gli ioni a carica negativa SO_4^{2-} e le molecole di H_2O .

Avvengono le seguenti reazioni ossidoriduttive

Al **catodo** si ha la riduzione di ioni H_3O^+ in quanto il loro potenziale redox ($E^0_{(\text{H}^+ / \text{H}_2)} = 0.00 \text{ v}$) è maggiore di quello di H_2O ($E^0_{(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2)} = - 0.83 \text{ v}$) .

All'**anodo** si ha ossidazione di molecole di H_2O in virtù del loro potenziale ($E^0_{(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O})} = +1.23 \text{ v}$) minore di quello di SO_4^{2-} ($E^0_{(\text{SO}_4^{2-} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-})} = +2.05 \text{ v}$).

Le reazioni sono:



Le reazioni elettrolitiche possono continuare fino a che nel voltmetro sia presente acqua o fino a che le concentrazioni degli ioni dissociati dal sale, dall'acido o dalla base non aumentino troppo.

Al termine di ciascuna fase si disinserisce l'alimentatore e si osserva che i gas nei due tubi sono in rapporto volumetrico *idrogeno / ossigeno* $\approx 2:1$, in conformità alla **legge di Avogadro** che dice " ... volumi eguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, contengono lo stesso numero di moli ... " .