

## 18 Elettrochimica: celle elettrolitiche

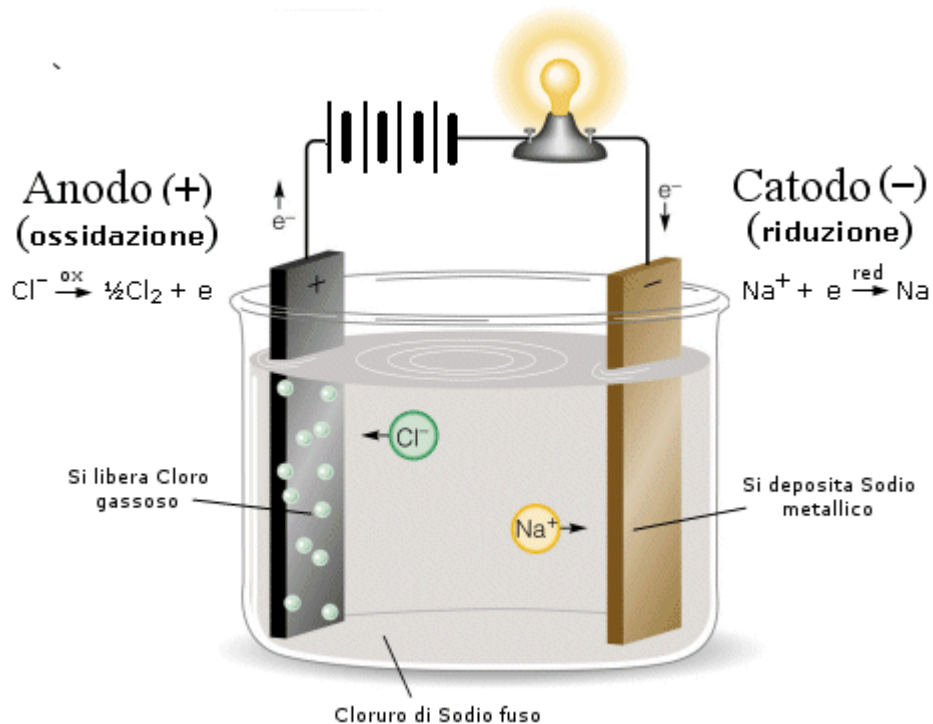
Come abbiamo già avuto modo di dire l'elettrolisi è un processo in cui energia elettrica viene impiegata per far avvenire una reazione redox che si produrrebbe spontaneamente in senso opposto.

### 18.1 Elettrolisi di sali fusi

Se immergiamo due elettrodi collegati ad un generatore di corrente continua in un recipiente che contenga NaCl fuso (e quindi dissociato in ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ), gli ioni  $\text{Na}^+$  vengono attratti dall'elettrodo negativo dove si riducono acquistando un elettrone, mentre gli ioni  $\text{Cl}^-$  vengono attratti dall'elettrodo positivo al quale cedono il loro elettrone ossidandosi.

Poiché in questo caso la reazione di riduzione avviene all'elettrodo negativo questo prende il nome di catodo, mentre l'elettrodo positivo, dove avviene l'ossidazione, è l'anodo.

Si noti che i segni risultano opposti rispetto ad una pila.



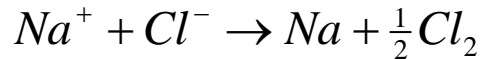
Dunque al catodo gli ioni  $\text{Na}^+$  si riducono a sodio metallico, mentre all'anodo gli ioni  $\text{Cl}^-$  si ossidano a Cloro gassoso  $\text{Cl}_2$ .

Gli elettroni fluiscono quindi dal catodo negativo all'anodo positivo in modo analogo a quanto avverrebbe se collegassimo i due elettrodi mediante un filo metallico.

La conduzione elettrica attraverso un filo metallico è detta conduzione di prima specie, mentre la conduzione che avviene grazie alle reazioni degli ioni presenti nel fluido è detta conduzione elettrolitica o di seconda specie e la corrente che attraversa la soluzione è detta corrente faradica.

Nel caso della conduzione elettrolitica gli elettroni che abbandonano il catodo non sono gli stessi che entrano nell'anodo, ma l'effetto complessivo è identico. Attraverso l'uso di un amperometro possiamo infatti verificare la presenza di una corrente elettrica che attraversa il circuito, sia che esso venga chiuso mediante un conduttore metallico, sia che venga chiuso attraverso una soluzione di elettroliti.

La reazione complessiva che avviene in soluzione è la seguente



In assenza della corrente elettrica fornita dall'esterno tale reazione sarebbe naturalmente spontanea in senso contrario.

Possiamo dunque definire l'elettrolisi (lisi, scissione tramite elettricità) un processo di decomposizione di un composto, fuso o in soluzione, in cui il passaggio di corrente elettrica produce una reazione redox endoergonica.

Naturalmente solo i composti che si dissociano in ioni possono subire l'elettrolisi e per tale motivo essi sono comunemente detti elettroliti.

### 18.2 Elettrolisi di una soluzione contenente più ioni (precedenza di scarica)

In una soluzione acquosa di un elettrolita la situazione viene complicata dalla presenza in soluzione di ioni  $H^+$  e ioni  $OH^-$  provenienti dalla parziale dissociazione dell'acqua.

Ad esempio se effettuiamo l'elettrolisi di una soluzione acquosa di ioduro di potassio, possiamo prevedere che all'anodo competeranno per la reazione di ossidazione sia gli ioni  $I^-$  che gli ioni  $OH^-$ , mentre al catodo si presenteranno gli ioni  $K^+$  e gli ioni  $H^+$ .

Il problema in questo caso è prevedere quale delle specie ioniche presenti in soluzione, che competono per uno stesso elettrodo, ha la precedenza di scarica.

Si verifica sperimentalmente che, a parità di concentrazione, la precedenza di scarica dipende essenzialmente dalla maggiore o minore tendenza ad acquistare o a cedere elettroni, tendenza che viene misurata attraverso i potenziali standard di riduzione.

#### Precedenza di scarica al catodo

Tenendo presente che al catodo le specie accettano elettroni e si riducono, è logico attendersi che si ridurrà per prima la specie che presenta il potenziale standard di riduzione più elevato.

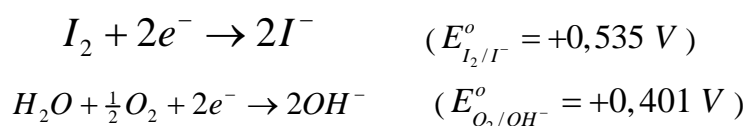
#### Precedenza di scarica all'anodo

Tenendo presente che all'anodo le specie cedono elettroni e si ossidano, è logico attendersi che si ossiderà per prima la specie che presenta il potenziale standard di riduzione più basso.

Nel caso in cui le specie siano presenti in concentrazione non standard è necessario confrontare i potenziali non standard calcolati con l'equazione di Nernst.

Sulla base di tali considerazioni proviamo dunque a prevedere quel che succede in una soluzione acquosa di Ioduro di potassio (KI) 1M.

1) all'**anodo** competono per la reazione di ossidazione gli ioni  $OH^-$  e  $I^-$ . Le reazioni di riduzione ed i relativi potenziali standard sono



Si tenga presente che, come abbiamo già visto in precedenza, per concentrazioni di ioni OH<sup>-</sup> molto piccole (pH ≤ 7) l'eventuale formazione di O<sub>2</sub> appare difficilmente spiegabile in base alla sola scarica degli ioni OH<sup>-</sup>. Si preferisce in tal caso considerare la semireazione di ossidazione dell'acqua, (equivalente a quella di ossidazione degli ioni OH<sup>-</sup>), la cui semireazione di riduzione ed il relativo potenziale sono



Se tutte le specie chimiche fossero presenti in concentrazione 1 M è evidente che si ossiderebbero per primi gli ioni OH<sup>-</sup> che presentano un potenziale di riduzione minore con liberazione di ossigeno gassoso all'anodo.

Dobbiamo però tener presente che in una soluzione neutra la concentrazione degli ioni OH<sup>-</sup> e degli ioni H<sup>+</sup> non è 1 M, ma 10<sup>-7</sup> M.

Dobbiamo pertanto applicare l'equazione di Nernst. Come abbiamo già visto in precedenza, l'equazione di Nernst fornisce il medesimo potenziale per le coppie redox O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> in funzione del pH. A pressione atmosferica esso vale

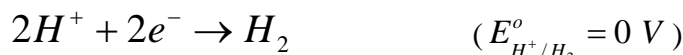
$$E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = 1,229 - 0,05916 \cdot \text{pH}$$

e dunque, a pH = 7

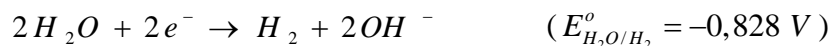
$$E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = 1,229 - 0,05916 \times 7 = 0,815$$

Dunque a pH = 7 il potenziale più basso risulta essere quello dello iodio (0,54 contro 0,815) che si scarica quindi per primo all'anodo liberando I<sub>2</sub> che colora di rosso la soluzione nei pressi dell'elettrodo.

2) Al **catodo** competono per la scarica gli ioni H<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>. Le reazioni di riduzione ed i relativi potenziali standard sono



Anche in questo caso, per concentrazioni di ioni H<sup>+</sup> molto piccole (pH ≥ 7) l'eventuale formazione di H<sub>2</sub> appare difficilmente spiegabile in base alla sola scarica degli ioni H<sup>+</sup>. Si preferisce in tal caso considerare la semireazione di riduzione dell'acqua (equivalente a quella di riduzione degli ioni H<sup>+</sup>), la cui semireazione di riduzione ed il relativo potenziale sono



Confrontando i potenziali, se tutte le specie chimiche fossero presenti in concentrazione 1 M, è evidente che si ridurrebbero per primi gli ioni H<sup>+</sup> che presentano un potenziale di riduzione di gran lunga maggiore.

Tenendo però presente che in una soluzione neutra la concentrazione degli ioni H<sup>+</sup> e degli ioni OH<sup>-</sup> non è 1 M, ma 10<sup>-7</sup> M, dobbiamo applicare l'equazione di Nernst.

Come abbiamo già visto in precedenza, l'equazione di Nernst fornisce il medesimo potenziale per le coppie redox H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> in funzione del pH.

A pressione atmosferica esso vale

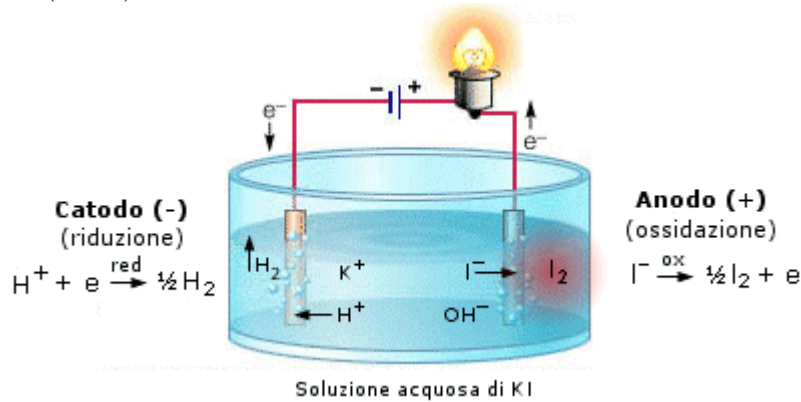
$$E_{(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)} = -0,05916 \cdot \text{pH}$$

e dunque, a pH = 7

$$E_{(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)} = -0,05916 \times 7 = -0,414$$

Nonostante la variazione dei potenziali, la liberazione di idrogeno gassoso al catodo rimane la reazione favorita.

Poiché nella soluzione rimangono ioni  $K^+$  e ioni  $OH^-$ , il processo elettrolitico ha prodotto una soluzione di idrossido di potassio (KOH).

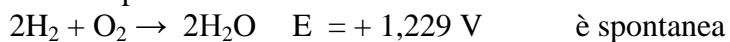


### 18.3 Tensione di decomposizione

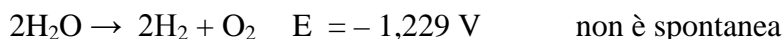
Affinché il processo elettrolitico si avvii è necessario applicare alla soluzione elettrolitica una differenza di potenziale che raggiunga una soglia minima, detta **tensione (o potenziale) di decomposizione  $E_D$** , il cui valore dipende dal potenziale di riduzione delle specie in soluzione.

Si può infatti dimostrare che, affinché una reazione non spontanea possa avvenire è necessario applicare ad essa una differenza di potenziale (tensione di decomposizione) almeno uguale alla differenza di potenziale che produrrebbe la reazione inversa.

Ad esempio la reazione



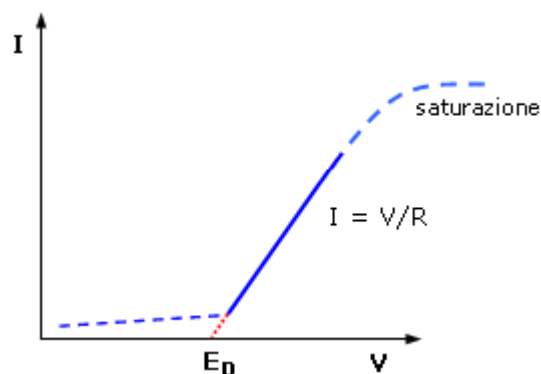
mentre la reazione inversa



Affinché quest'ultima reazione possa avvenire dobbiamo, in teoria, applicare all'acqua una tensione minima di 1,229 V. Tuttavia, in pratica, come vedremo, è spesso necessario applicare una tensione superiore (sovratensione) a quella teorica minima.

Applicando dunque ad una cella elettrolitica una tensione continua crescente si osserva un significativo passaggio di corrente solo dopo aver raggiunto tale valore critico di potenziale

Oltre tale valore il comportamento della cella è descritto dalla legge di Ohm ( $I = V/R$ ) e l'intensità di corrente  $I$  risulta direttamente proporzionale alla differenza di potenziale applicata  $V$  ed inversamente proporzionale alla resistenza  $R$  del conduttore. La proporzionalità tra intensità di corrente e voltaggio (comportamento ohmico) si mantiene fino ad un certo valore oltre il quale la cella raggiunge uno stato di saturazione e l'intensità di corrente cessa di aumentare.



Tale comportamento può essere spiegato considerando ciò che avviene in prossimità degli elettrodi. Il campo elettrico progressivamente applicato genera la migrazione degli ioni positivi verso il catodo e di quelli negativi verso l'anodo.: Ogni elettrodo risulta quindi subito "ricoperto" da uno strato di ioni che impediscono l'ulteriore l'avvicinamento di altre cariche dello stesso segno (**polarizzazione degli elettrodi**).

Non appena inizia la scarica dei primi ioni, i prodotti della reazione elettrodica, permanendo a contatto degli elettrodi generano una pila capace di erogare corrente in senso opposto a quella che l'ha generata. Il potenziale di tale pila è detto **forza controelettromotrice (fcm)**.

Risulta quindi necessario aumentare la tensione esterna producendo però in tal modo altri prodotti ed un corrispondente aumento della forza controelettromotrice degli elettrodi.

Per superare tale situazione è necessario applicare agli elettrodi una differenza di potenziale (tensione di decomposizione) uguale o superiore a quella della massima forza controelettromotrice generata dalla contropila, in modo che il processo elettrolitico abbia inizio macroscopicamente.

Il valore della tensione di decomposizione può essere teoricamente calcolato usando i potenziali standard di riduzione tabulati relativi alla contropila che si genera nella soluzione elettrolitica o applicando l'equazione di Nernst se la soluzione elettrolitica si trova in condizioni di concentrazione non standard. ed è pari a

$$E_D = E_{\text{anodo}} - E_{\text{catodo}}$$

Si noti che il calcolo della differenza di potenziale non è  $E_{\text{cat}} - E_{\text{an}}$  come nelle celle galvaniche, in quanto, come abbiamo visto, nelle celle elettrolitiche i nomi degli elettrodi sono scambiati rispetto a quelli delle celle galvaniche.

Nel caso agli elettrodi competano più specie chimiche, applicando alla cella elettrolitica una tensione continua crescente, avverrà per primo il processo che richiede il minor valore di potenziale di decomposizione.

Riprendendo l'esempio precedente, relativo all'elettrolisi dello ioduro di potassio (KI) 1 M, si avrà che

- al **catodo** competono per la scarica

Semireazione di riduzione	E°	E pH = 7
$K^+ + e^- \rightarrow K$	$E_{K^+/K}^{\circ} = -2,931 \text{ V}$	-2,931
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$E_{H_2O/H_2}^{\circ} = -0,828 \text{ V}$	<b>-0,414</b>

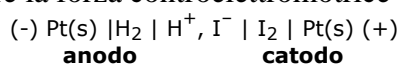
- all'**anodo** competono per la scarica

Semireazione di riduzione	E°	E pH = 7
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	$E_{I_2/I^-}^{\circ} = +0,535 \text{ V}$	<b>+0,535</b>
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	$E_{O_2/H_2O}^{\circ} = +1,229 \text{ V}$	+0,815

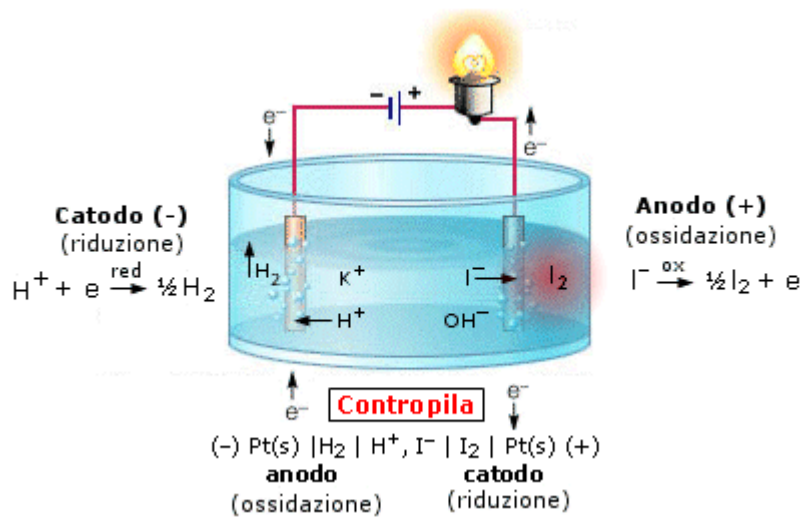
E dunque, la tensione teorica di decomposizione sarà

$$E_D = E_{\text{anodo}} - E_{\text{catodo}} = 0,535 - (-0,414) = \mathbf{0,949 \text{ V}}$$

Tale tensione sarà in grado di vincere la forza controelettromotrice della contropila



Si noti ancora come la contropila, pur conservando i segni (positivo e negativo) delle polarità, presenti l'anodo in corrispondenza del catodo della cella elettrolitica ed il catodo in corrispondenza dell'anodo.



Una volta raggiunto il potenziale di decomposizione  $E_D$ , continuando ad aumentare la tensione si avrà un aumento della velocità con cui avvengono i processi elettrolitici e, qualora si raggiungano tensioni di decomposizione di altre specie, queste potranno iniziare a scaricarsi.

Ad esempio, applicando alla soluzione di ioduro di potassio (KI) 1 M una tensione di

$$E_D = E_{\text{anodo}} - E_{\text{catodo}} = 0,815 - (-0,414) = \mathbf{1,229 \text{ V}}$$

all'anodo, oltre al Cloro, si scaricherà anche l'Ossigeno.

#### 18.4 Sovratensione

La tensione di decomposizione calcolata attraverso la relazione di Nernst è un valore teorico e molto spesso, affinché il processo elettrolitico possa realmente avviarsi, è necessario applicare agli elettrodi una tensione superiore  $V_D > E_D$

La differenza tra la tensione di decomposizione effettiva o sperimentale  $V_D$  e quella teorica  $E_D$  è detta **sovratensione  $\eta$**  (eta)

$$V_D - E_D = \eta$$

Il valore della sovratensione dipende da vari fattori, principalmente dalla natura dell'elettrodo su cui avviene la scarica e dalla specie chimica che si scarica.

È pertanto possibile scomporre la sovratensione in una sovratensione anodica  $\eta_a$  e in una sovratensione catodica  $\eta_c$

$$\eta = \eta_a + \eta_c$$

La tensione di decomposizione effettiva  $V_D$  può dunque essere calcolata tenendo conto delle due componenti di sovratensione tramite la seguente relazione

$$V_D = E_D + \eta = E_a - E_c + \eta_a + \eta_c$$

$$V_D = (E_a + \eta_a) - (E_c - \eta_c)$$

In altre parole, la sovratensione anodica va ad aumentare il potenziale dell'anodo, mentre la sovratensione catodica va a diminuire il potenziale del catodo

La sovratensione dipende anche dalla temperatura e dalla intensità di corrente che attraversa l'unità di superficie dell'elettrodo (**densità di corrente**), espressa generalmente in  $A/cm^2$  (ampere su centimetro quadro). Aumenta all'aumentare dell'intensità di corrente e diminuisce all'aumentare della superficie dell'elettrodo.

Riportiamo a titolo di esempio alcuni valori di sovratensione anodica e catodica a 25°C per la scarica catodica dell'idrogeno e per la scarica anodica dell'Ossigeno e del Cloro su diversi elettrodi.

<b>Sovratensione catodica <math>\eta_c</math> (volt) per H<sub>2</sub> da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M</b>					
<b>Elettrodo</b>	Densità di corrente (A/cm <sup>2</sup> )				
	<b>0,001</b>	<b>0,01</b>	<b>0,1</b>	<b>1,0</b>	<b>5,0</b>
Ag (Argento)	0,097	0,13	0,3	0,48	0,69
Al (Alluminio)	0,3	0,83	1,0	1,29	
Au (Oro)	0,017		0,1	0,24	0,33
Bi (Bismuto)	0,39	0,4		0,78	0,98
Cd (Cadmio)		1,13	1,22	1,25	
Cu (Rame)			0,35	0,48	0,55
C (Grafite)	0,002		0,32	0,60	0,73
Fe (Ferro)		0,56	0,82	1,29	
Hg (Mercurio)	0,8	0,95	1,03	1,07	
Ni (Nichel)	0,14	0,3		0,56	0,71
Pb (Piombo)	0,40	0,4		0,52	1,06
Pd (Palladio)	0	0,04			
Pt (Platino liscio)	0,0000	0,16	0,29	0,68	0,051
Pt (Platino platinato)	0,0000	0,030	0,041	0,048	0,051
Sn (Stagno)		0,5	1,2		
Zn (Zinco)	0,48	0,75	1,06	1,23	

<b>Sovratensione anodica <math>\eta_a</math> (volt) per O<sub>2</sub> da KOH 1M</b>					
<b>Elettrodo</b>	Densità di corrente (A/cm <sup>2</sup> )				
	<b>0,001</b>	<b>0,01</b>	<b>0,1</b>	<b>1,0</b>	
Ag (Argento)	0,58	0,73	0,98	1,13	
Au (Oro)	0,67	0,96	1,24	1,63	
Cu (Rame)	0,42	0,58	0,66	0,79	
C (Grafite)	0,53	0,90	1,09	1,24	
Ni (Nichel)	0,35	0,52	0,73	0,85	
Pt (Platino liscio)	0,72	0,85	1,28	1,49	
Pt (Platino platinato)	0,40	0,52	0,64	0,77	

<b>Sovratensione anodica <math>\eta_a</math> (volt) per Cl<sub>2</sub> da NaCl saturo</b>					
<b>Elettrodo</b>	Densità di corrente (A/cm <sup>2</sup> )				
	<b>0,001</b>	<b>0,01</b>	<b>0,1</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>
C (Grafite)			0,25	0,42	0,53
Pt (Platino liscio)	0,008	0,03	0,054	0,161	0,236
Pt (Platino platinato)	0,006		0,026	0,05	

I fenomeni di sovratensione, alterando in maniera differenziata i potenziali di riduzione delle specie chimiche che competono per la scarica, possono modificare l'ordine con cui avviene la scarica.

Si consideri ad esempio una soluzione 0,1 M di acido cloridrico (HCl) sottoposta ad elettrolisi tramite elettrodi di platino platinato, con una densità di corrente di 0,1 A/cm<sup>2</sup>.

1) all'**anodo** competono per la reazione di ossidazione gli ioni OH<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup>. Le reazioni di riduzione ed i relativi potenziali standard sono



Ma per concentrazioni di ioni  $\text{OH}^-$  molto piccole ( $\text{pH} \leq 7$ ) l'eventuale formazione di  $\text{O}_2$  appare difficilmente spiegabile in base alla sola scarica degli ioni  $\text{OH}^-$  e si preferisce in tal caso considerare la semireazione di ossidazione dell'acqua, (equivalente a quella di ossidazione degli ioni  $\text{OH}^-$ ), la cui semireazione di riduzione ed il relativo potenziale sono



Applichiamo l'equazione di Nernst per calcolare il potenziale del Cloro con  $[\text{Cl}^-] = 0,1\text{M}$  e  $p = 1 \text{ atm}$

$$E_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)} = E_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)}^\circ - \frac{0,05916}{n} \cdot \log \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} = 1,358 - \frac{0,05916}{n} \cdot \log \frac{0,1}{1} = 1,388 \text{ V}$$

e calcoliamo il potenziale dell'ossigeno a  $\text{pH} = 1$

$$E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = 1,229 - 0,05916 \cdot \text{pH} = 1,229 - 0,05916 \times 1 = 1,170 \text{ V}$$

In tali condizioni all'anodo dovrebbe scaricarsi l'Ossigeno che presenta un potenziale inferiore del Cloro. Tuttavia la sovratensione all'anodo per la scarica dell'Ossigeno su di un elettrodo di platino platinato, con una densità di corrente di  $0,1 \text{ A/cm}^2$ , è molto elevata, pari a  $\eta_{\text{O}_2} = 0,64 \text{ V}$ , mentre la sovratensione all'anodo per la scarica del Cloro nelle medesime condizioni è pari a  $\eta_{\text{Cl}_2} = 0,05 \text{ V}$

Dunque i potenziali da confrontare per la scarica all'anodo saranno

$$V_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)} = E_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)} + \eta_{\text{Cl}_2} = 1,388 + 0,05 = 1,438 \text{ V}$$

$$V_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} + \eta_{\text{O}_2} = 1,170 + 0,64 = 1,810 \text{ V}$$

In definitiva, l'elevata sovratensione dell'Ossigeno ne aumenta il potenziale di riduzione al punto che la scarica del cloro ne risulta favorita. Il Cloro viene infatti ad avere un potenziale di riduzione più basso dell'Ossigeno.

2) Al **catodo** per la reazione di riduzione troviamo solo gli ioni  $\text{H}^+$ .



calcoliamo il potenziale dell'idrogeno a  $\text{pH} = 1$  ed  $1 \text{ atm}$

$$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = -0,05916 \cdot \text{pH} = -0,05916 \times 1 = -0,05916$$

La sovratensione al catodo per la scarica dell'Idrogeno su di un elettrodo di platino platinato, con una densità di corrente di  $0,1 \text{ A/cm}^2$ , è pari a  $\eta_{\text{H}_2} = 0,041 \text{ V}$ ,

Dunque il potenziale effettivo per la scarica al catodo sarà

$$V_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} - \eta_{\text{H}_2} = -0,05916 - 0,041 = -0,100 \text{ V}$$

La decomposizione elettrolitica dell'acido cloridrico richiede dunque una sovratensione complessiva pari a

$$\eta = \eta_a + \eta_c = 0,05 + 0,041 = 0,091 \text{ V}$$

ed il potenziale effettivo di decomposizione  $V_D$  sarà

$$V_D = E_D + \eta = E_a - E_c + \eta = 1,438 - (-0,100) + 0,091 = 1,629 \text{ V}$$

Oppure, usando la relazione equivalente,

$$V_D = (E_a + \eta_a) - (E_c - \eta_c) = (1,438 + 0,05) - (-0,100 - 0,041) = 1,629 \text{ V}$$

### 18.4.1 Applicazioni dei fenomeni di sovratensione

La sovratensione presenta grande importanza applicativa poiché consente di realizzare processi elettrolitici selettivi giocando sulla composizione chimica e sulla struttura fisica dell'elettrodo, consentendo così di superare i limiti imposti dai valori dei potenziali di riduzione nella determinazione delle specie coinvolte nella scarica elettrodica, alterando l'ordine di scarica.

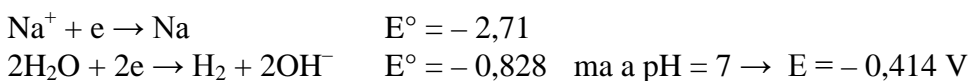
In altre parole, i fenomeni di sovratensione vengono sfruttati per realizzare processi elettrochimici non altrimenti possibili. Scegliendo ad esempio elettrodi che presentino alta sovratensione di idrogeno è possibile la riduzione di ioni metallici a basso potenziale di riduzione ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) da soluzioni acquose anche in presenza di ioni  $\text{H}^+$ .

Lo Zn metallico può ad esempio essere ottenuto per elettrolisi di soluzioni acquose di  $\text{ZnSO}_4$  utilizzando come catodo un elettrodo di Zinco, sul quale si scaricano gli ioni  $\text{Zn}^{2+}$  (depositandosi come Zn metallico) e non gli ioni  $\text{H}^+$  come dovrebbe avvenire in base ai valori di  $E^\circ$  ( $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$ ,  $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,414$  a pH 7) a causa dell'elevata sovratensione di  $\text{H}_2$  sull'elettrodo di Zn (da 0,48 a 1,23 V a seconda della densità di corrente) mentre all'anodo si libera ossigeno dato che  $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,815$  a pH 7 contro  $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ V}$ .

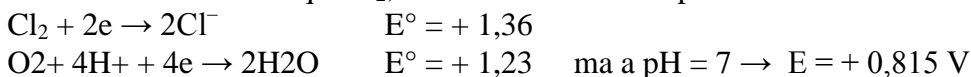
Un altro elettrodo spesso usato per la sua elevata sovratensione catodica nei confronti dell'idrogeno è l'elettrodo a Mercurio. Oltre a permettere la riduzione di cationi metallici con potenziali di riduzione estremamente negativi, presenta il vantaggio di formare con il metallo che si scarica un amalgama facilmente separabile dalla soluzione elettrolitica.

Una sua importante applicazione industriale, ampiamente utilizzata in passato, permette la reazione di riduzione dello ione sodio con produzione di cloro ( $\text{Cl}_2$ ) e soda (idrossido di sodio  $\text{NaOH}$ ) da salamoia (soluzione acquosa di  $\text{NaCl}$ ).

Il sodio non potrebbe normalmente essere ridotto al catodo poiché il suo potenziale di riduzione è di gran lunga inferiore a quello della coppia redox  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$



Al catodo si libera dunque  $\text{H}_2$ , mentre all'anodo competono



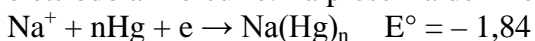
Dovrebbe liberarsi  $\text{O}_2$ , ma si libera Cloro a causa dell'elevata sovratensione dell'ossigeno su di un anodo di grafite rispetto a quella molto più bassa del Cloro.

Dunque l'elettrolisi di  $\text{NaCl}(\text{aq})$  libera Cloro ed Idrogeno ed in soluzione si forma  $\text{NaOH}$ .

Durante la produzione è necessario evitare che il cloro nascente dismuti, a contatto con l'idrossido di sodio, ridando cloruro ed ipoclorito di sodio (varechina)



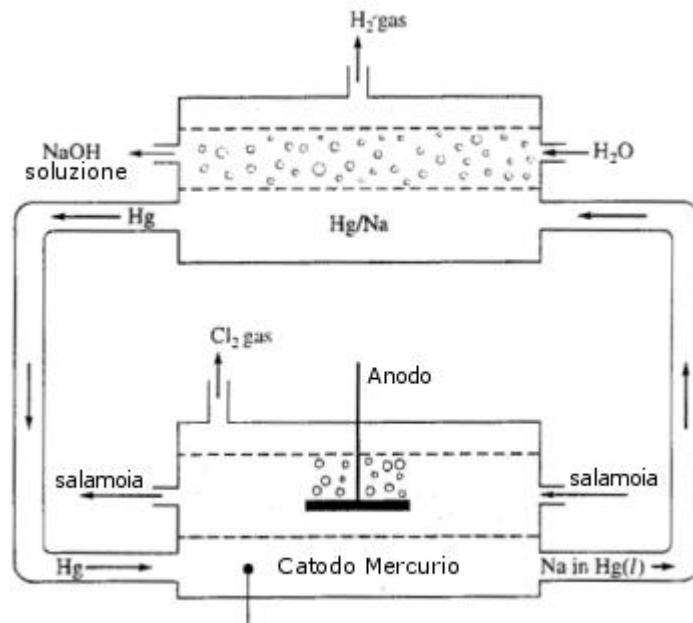
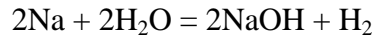
Per far ciò (ed anche per evitare che  $\text{NaOH}$  si mescoli con la soluzione elettrolitica di  $\text{NaCl}$ ) si usa un elettrodo a Mercurio. La presenza del Mercurio alza il potenziale di riduzione del Sodio



Inoltre, poiché l'idrogeno presenta una elevatissima sovratensione catodica rispetto a tale elettrodo, viene ridotto il  $\text{Na}^+$  al posto dell'acqua.

Il sodio metallico si scioglie nel mercurio formando un amalgama liquido  $\text{Na}(\text{Hg})_n$  che viene pompato fuori dalla cella elettrolitica e sostituito con nuovo mercurio.

L'amalgama viene posto a contatto con l'acqua dove il Sodio reagisce per dare Idrossido di sodio ed idrogeno



A causa del pesante inquinamento ambientale da mercurio che tale processo generava oggi questa tecnologia è stata per lo più sostituita con celle a diaframma, in cui catodo e anodo sono separati da un diaframma che impedisce ad  $\text{OH}^-$  che si forma nel compartimento catodico di venire a contatto con  $\text{Cl}_2$  che si forma in quello anodico, evitando in tal modo la dismutazione.

#### 18.4.2 Cause dei fenomeni di sovratensione

La sovratensione può essere ricondotta a due cause o componenti principali in relazione alle quali la sovratensione totale  $\eta$  viene distinta in sovratensione di attivazione  $\eta_{\text{att}}$  e sovratensione di concentrazione  $\eta_{\text{conc}}$ .

$$\eta = \eta_{\text{att}} + \eta_{\text{conc}}$$

##### Sovratensione di attivazione

La sovratensione di attivazione, detta anche sovratensione da trasferimento di carica ha origine cinetica poiché dipende dalla velocità con cui avviene il trasferimento di elettroni tra elettrodo e soluzione. La sua origine è legata al fatto che il processo di ossido-riduzione, in cui vi è trasferimento di elettroni da una specie ad un'altra, è notevolmente lento e per aver luogo richiede un eccesso di energia che si traduce, dal punto di vista elettrochimico, in un aumento della tensione applicata.

La sovratensione di attivazione dipende da vari fattori quali la natura delle sostanze che si scaricano agli elettrodi, dal loro stato fisico (elevate sovratensioni sono in genere riportate per i gas ed in particolare per la scarica dell'idrogeno e dell'ossigeno), la natura e la geometria dell'elettrodo, la temperatura.

Contribuiscono a questo tipo di sovratensione processi che implicano adsorbimento/desorbimento di reagenti sull'elettrodo e trasferimento di elettroni tra soluzione ed elettrodo. Tutte le reazioni elettrochimiche sono infatti formate da una sequenza di stadi che avvengono nell'interfaccia elettrodo – soluzione. Il più lento di questi stadi determina la velocità della reazione complessiva e la sua energia di attivazione è correlata con la sovratensione di attivazione

Ad esempio il processo di scarica di ioni  $\text{H}^+$  sul catodo può essere descritto attraverso i seguenti stadi:

- Adsorbimento di ioni  $H^+$  dalla soluzione sulla superficie dell'elettrodo
- Trasferimento di elettroni dall'elettrodo per la riduzione di  $H^+$  ad H
- Combinazione di due atomi di H per formare una molecola  $H_2$
- Coalescenza delle molecole per formare una bolla di gas idrogeno

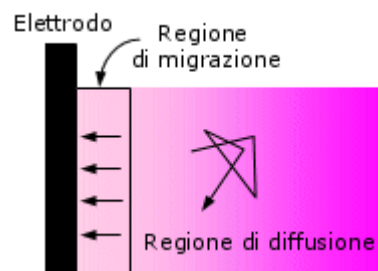
Il contributo della sovratensione di attivazione alla sovratensione totale è importante per bassi valori di corrente. Esso cresce in modo logaritmico al crescere della densità di corrente

### Sovratensione di concentrazione

La sovratensione di concentrazione, detta anche sovratensione di diffusione o sovratensione di trasporto di massa, è dovuta alla velocità di consumo dei reagenti agli elettrodi e allo stabilirsi presso di essi di gradienti di concentrazione. Essa rappresenta dunque la perdita di tensione dovuta alla variazione di disponibilità dei reagenti all'interfaccia,

Le reazioni elettrochimiche che avvengono agli elettrodi durante l'elettrolisi causano infatti, nelle zone di soluzione a contatto con gli elettrodi stessi, una diminuzione delle concentrazioni delle specie che hanno reagito. Si crea quindi un movimento di tali specie dall'interno della soluzione verso le zone depauperate. Tanto più difficoltoso è questo movimento tanto più sensibile è la diminuzione di concentrazione nelle zone elettrodiche, e tanto più aumenta la fcm. Per compensare questo aumento è necessario un aumento di ddp di elettrolisi che viene indicata come sovratensione di concentrazione.

Comunemente si afferma che durante il processo elettrolitico gli elettrodi attraggono gli ioni di carica opposta presenti in soluzione. Ciò in realtà accade in modo efficace solo per uno strato molto sottile di soluzione adiacente all'elettrodo detta **regione di migrazione**. Allontanandosi da tale regione il movimento verso l'elettrodo è governato essenzialmente da fenomeni di **diffusione** che si instaurano in risposta ai gradienti di concentrazione generati dal consumo dei reagenti in prossimità dell'elettrodo stesso. La migrazione di ioni verso l'elettrodo dalle regioni più distanti gioca infatti un ruolo secondario, producendo circa un movimento utile ogni 100.000 movimenti casuali per volt/cm di campo elettrico applicato



Il contributo della sovratensione di concentrazione alla sovratensione totale è importante per alti valori di corrente. Esso cresce in modo esponenziale al crescere della densità di corrente

### Sovratensione ohmica

La tensione di lavoro per realizzare un processo elettrolitico dipende, oltre che dal potenziale termodinamico (tensione di decomposizione) e dalla sovratensione elettrodica, anche dalla resistenza elettrica della cella.

Questa componente del potenziale prende il nome di sovratensione ohmica e vale genericamente  $I \cdot R$ . La resistenza di un conduttore di seconda specie può essere determinata utilizzando la 2° legge di Ohm secondo cui:

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

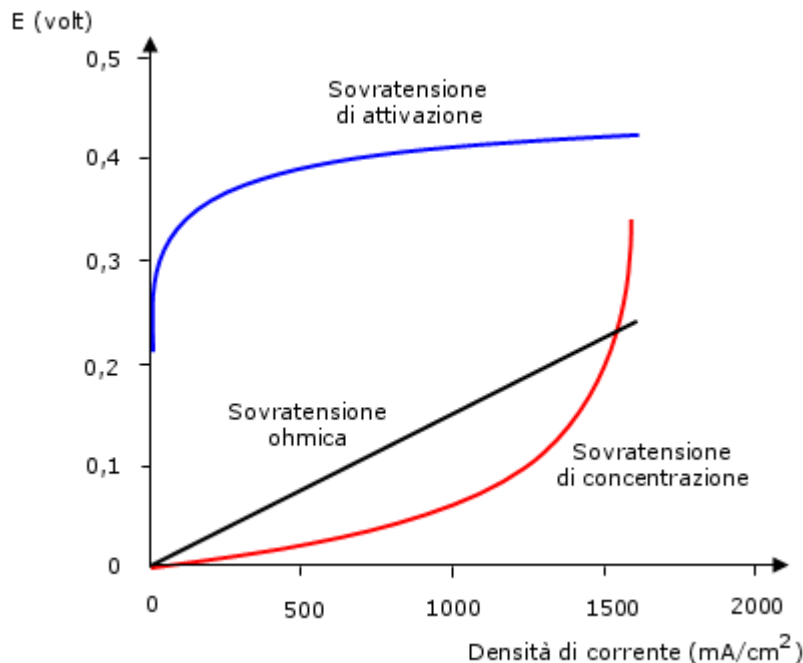
dove

$\rho$  = resistività specifica

$l$  = lunghezza del conduttore

$s$  = sezione del conduttore

Nel caso di una cella elettrolitica  $l$  rappresenta la distanza tra gli elettrodi,  $s$  è dato dalla superficie degli elettrodi, mentre  $\rho$  esprime la natura della soluzione ed è legato principalmente al tipo (carica, raggio, idratazione ecc.) ed alla concentrazione degli elettroliti.



In definitiva, la differenza tra la tensione di decomposizione effettiva o sperimentale  $V_D$  e quella teorica  $E_D$  è

$$V_D - E_D = \eta + IR = \eta_{att} + \eta_{conc} + IR$$

### 18.5 Le leggi di Faraday

Gli aspetti quantitativi dell'elettrolisi furono studiati da Faraday, il quale sintetizzò i risultati ottenuti sperimentalmente in due leggi.

#### Prima legge di Faraday

*La massa di una sostanza che si libera agli elettrodi è proporzionale alla quantità di elettricità passata attraverso la soluzione.*

Dopo quanto osservato a proposito dei fenomeni elettrolitici tale legge dovrebbe risultare abbastanza evidente. Se ad esempio riprendiamo in considerazione l'elettrolisi del cloruro di sodio fuso, possiamo verificare che per ogni elettrone che abbandona il catodo e raggiunge l'anodo passando attraverso la soluzione, si libera 1 atomo di Na metallico e mezza molecola di Cloro gassoso



Naturalmente se passano 2 elettroni si libereranno 2 atomi di sodio e 1 molecola di cloro ed in generale se passano un numero  $n$  di elettroni si libereranno agli elettrodi  $n$  atomi di sodio e  $n/2$  molecole di cloro.

Risulta allora evidente come la quantità di materia che si libera agli elettrodi sia proporzionale al numero di elettroni scambiati. Ma poiché ogni elettrone porta una quantità di elettricità costante e

definita ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C) se ne deduce che la massa liberata deve essere proporzionale alla carica elettrica transitata attraverso la soluzione.

### Seconda legge di Faraday

*Al fine di liberare agli elettrodi 1 equivalente di una qualsiasi sostanza è necessario che attraverso la soluzione passino 96.485 C (quantità nota come Faraday). Naturalmente se attraverso la soluzione passano n Faraday verranno liberati n equivalenti.*

Il Faraday (F) è la quantità di elettricità portata da 1 mole di elettroni ( N elettroni)

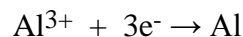
$$N \cdot \text{Carica elettrone} = 6,02214179 \cdot 10^{23} \cdot 1,602176487 \cdot 10^{-19} = 96.485,34 \text{ C}$$

Ricordando che il peso equivalente di una sostanza che subisce un processo redox è pari al rapporto tra il suo peso molare ed il numero di elettroni persi o acquistati

$$P_{eq} = \frac{P_M}{n_e}$$

risulta evidente come tale quantità sia in grado di acquistare o cedere in un processo redox esattamente una mole di elettroni, pari alla carica di 96.485 C (1 Faraday).

Ad esempio se vogliamo ridurre 1 mole di  $\text{Al}^{3+}$  ( $P_M = 27$  g) ad alluminio metallico



poiché ogni ione  $\text{Al}^{3+}$  richiede 3 elettroni, 1 mole (27 g), contenendo N ioni, richiede 3N elettroni. N elettroni riusciranno a ridurre solo un terzo di mole, cioè 1 equivalente di alluminio (9 g).

Infine se 1 Faraday libera 1 equivalente è evidente che n Faraday libereranno n equivalenti, dal che si deduce che la massa che si libera agli elettrodi in una reazione redox sta al peso equivalente come la quantità di corrente che attraversa la soluzione sta a 96.485 C.

Per calcolare la massa che si libera ad un elettrodo sarà dunque sufficiente moltiplicare il peso equivalente per il numero di Faraday che hanno attraversato la soluzione

$$W_{\text{liberato}} = P_{eq} \cdot n_{\text{Faraday}}$$

### **Esempio**

Calcoliamo quanto rame metallico si deposita al catodo di una cella elettrolitica contenente  $\text{CuSO}_4$ , quando si faccia passare una corrente di 15 A per 2,5 ore.

Sapendo che  $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$ , la quantità totale di corrente che attraversa la soluzione è pari a

$$Q = I \cdot t = 15 \text{ C/s} \cdot 9000 \text{ s} = 135.000 \text{ C}$$

sapendo che 1 Faraday = 96.485 C, allora 135.000C corrispondono a

$$n_{\text{Faraday}} = \frac{135.000 \text{ C}}{96.485 \text{ C/F}} = 1,4 \text{ Faraday}$$

Calcoliamo ora il peso equivalente del rame

$$P_{eq} = \frac{P_M}{n_e} = \frac{63,54 \text{ g/mol}}{2} = 31,77 \text{ g/eq}$$

Dunque se 1 Faraday libera 1 equivalente di rame, 1,4 Faraday ridurranno 1,4 equivalenti pari a

$$31,77 \cdot 1,4 = 44,478 \text{ g}$$

## 18.6 Equivalente elettrochimico

Si definisce equivalente elettrochimico il rapporto tra il peso equivalente e la carica elettrica portata da 1 Faraday.

$$\text{equivalente elettrochimico} = \frac{P_{eq}}{96.485C}$$

L'equivalente elettrochimico rappresenta quindi la quantità in grammi di una sostanza liberata al passaggio di 1 Coulomb.

Ad esempio l'equivalente elettrochimico dell'alluminio è pari a

$$\frac{P_{eq}}{96.485C} = \frac{P_M/n_e}{96.485C} = \frac{27/3}{96.485C} = 9,32 \cdot 10^{-5} \text{ g/C}$$

## 18.7 Fenomeni elettrochimici di interesse pratico

### 1) La corrosione

Qualsiasi elemento che presenti un potenziale di riduzione inferiore a quello della coppia  $H_2O/H_2, OH^-$  può essere ossidato dall'acqua, la quale ne acquista gli elettroni riducendosi secondo la reazione



Naturalmente il potenziale di tale reazione è misurato in condizioni standard, per una concentrazione 1 M di ioni  $OH^-$  (pH = 14). Calcolando il potenziale di tale reazione per un pH 7, tramite l'equazione di Nernst, si ottiene

$$\text{a pH} = 7 \quad E_{H_2O/H_2, OH^-} = -0,414 \text{ V}$$

L'acqua pura a pH neutro è quindi in grado di ossidare (corrodere) tutti i metalli che presentano un potenziale inferiore a -0,414 V come lo zinco (-0,76) l'alluminio (-1,66) e tutti i metalli alcalini e alcalino-terrosi.

Il ferro,  $E_{Fe^{2+}/Fe}^o = -0,44 \text{ V}$ , possedendo un potenziale quasi uguale a quello dell'acqua non viene praticamente attaccato a pH = 7 (le soluzioni acide però lo corrodono, poiché il potenziale di riduzione dell'acqua si alza con il pH fino ad arrivare a 0 a pH = 0).

Tuttavia se l'acqua contiene ossigeno o è presente umidità nell'aria è necessario tener presente la seguente semireazione di riduzione



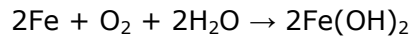
a pH = 7 la coppia  $H_2O, O_2/OH^-$  presenta potenziale pari a 0,815 V ed è quindi in grado di ossidare non solo il ferro, ma molti altri metalli come Stagno (-0,14 V), Piombo (-0,13 V) e Rame (+0,34 V).

Si tenga inoltre presente che in molti testi viene considerata la seguente semireazione di riduzione

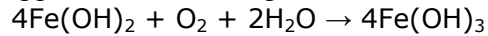


che a pH = 7 presenta il medesimo potenziale pari a 0,815 V ed è dunque perfettamente equivalente alla precedente (la prima libera infatti 2 ioni  $OH^-$ , mentre la seconda consuma 2 ioni  $H^+$ )

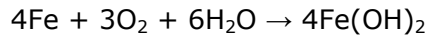
La corrosione del ferro ad opera dell'acqua contenente ossigeno atmosferico (**arrugginimento**) è un fenomeno complesso e non completamente chiarito. Si ritiene che il ferro metallico venga dapprima ossidato a  $\text{Fe}^{2+}$  dalla coppia  $\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2/\text{OH}^-$ .



Gli ioni ferrosi che passano in soluzione vengono rapidamente ossidati a ioni ferrici quando giungono a contatto con regioni acquose a maggior tenore di ossigeno.

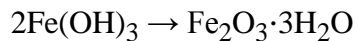


Sommando membro a membro si ottiene

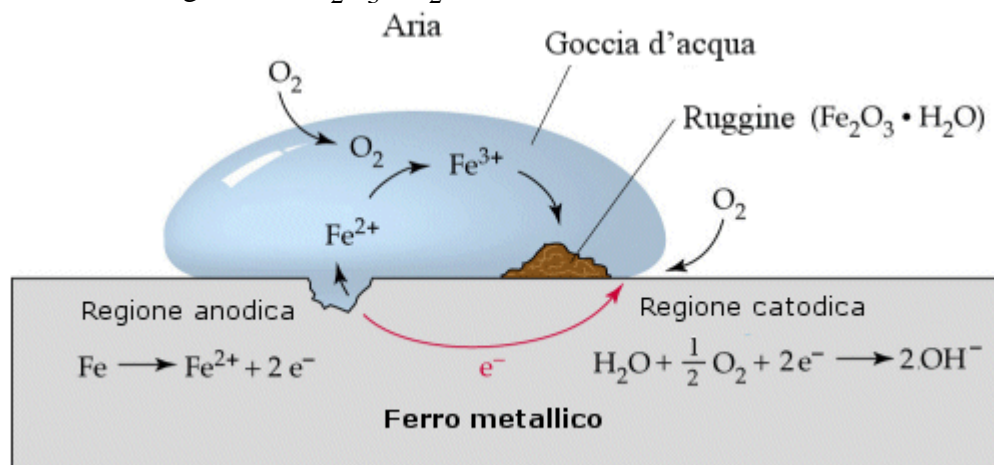


Non appena formati gli ioni ferrici producono idrossidi e carbonati insolubili (grazie alla  $\text{CO}_2$  atmosferica che si scioglie in acqua formando acido carbonico), che precipitano in un solido scaglioso di composizione non perfettamente noto come **ruggine**.

In realtà si ritiene più probabile che l'idrossido ferrico precipiti sotto forma di ossido ferrico idratato, attraverso una reazione del tipo



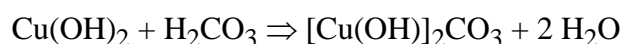
Nella ruggine l'ossido ferrico sarebbe presente con diverso grado di idratazione, pertanto si preferisce descriverlo con la formula generale  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .



## 2) La passivazione

Molti altri metalli (Zinco, Rame, Alluminio etc) reagiscono all'aria umida, ma a differenza di quanto accade per il ferro, la miscela di ossidi e carbonati che si forma non è friabile, ma costituisce uno strato solido, coerente, che protegge il metallo sottostante da ulteriori fenomeni corrosivi. Tale processo è detto **passivazione**.

Ad esempio il rame ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^o = +0,34\text{V}$ ) all'aria umida viene ossidato con formazione di idrossido rameico il quale reagisce in parte con la  $\text{CO}_2$  disciolta in acqua per dare un carbonato monobasico rameico, responsabile della patina verde che ricopre il metallo esposto all'aria (verdame)



Lo zinco si comporta in modo analogo formando sulla sua superficie uno strato passivante costituito da ossido  $\text{ZnO}$  e carbonato basico  $[\text{Zn}(\text{OH})]_2\text{CO}_3$ .

La passivazione dell'alluminio può essere addirittura effettuata artificialmente, ottenendo uno strato di ossido più spesso, utilizzando il metallo come anodo in una cella elettrolitica. In tal modo lo strato superficiale del metallo si ossida e si ottiene l'**alluminio anodizzato**.

### 3) Prevenzione della corrosione

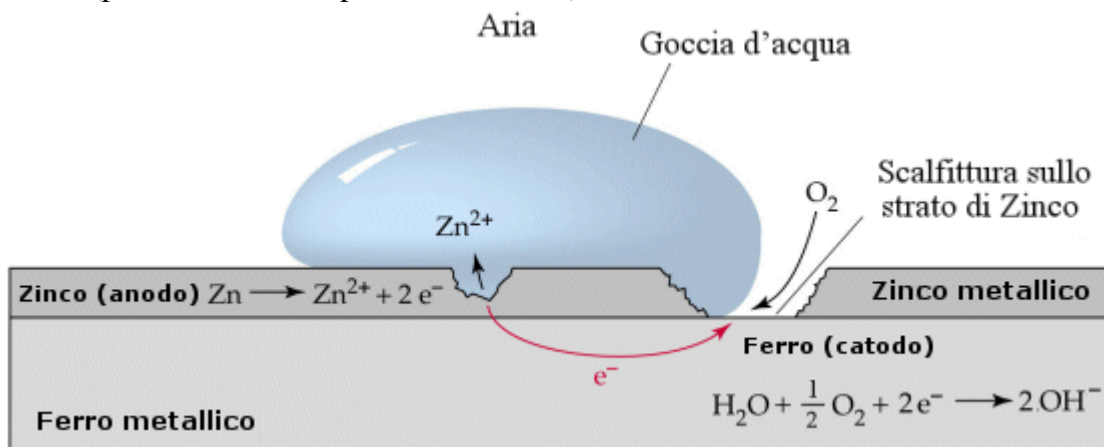
Per proteggere il ferro dalla corrosione (si calcola che circa il 20% della produzione annua mondiale di ferro venga utilizzata per sostituire il metallo arrugginito) è necessario impedire che la coppia  $H_2O, O_2/OH^-$  sia in grado di esercitare i suoi effetti.

Una soluzione semplice è quella di ricoprire il ferro con una vernice antiruggine contenente sostanze chimiche, come il minio  $Pb_3O_4$ , il quale, avendo un potenziale normale di +1,45 V, non può essere ossidato dall'aria umida.

Naturalmente le vernici antiruggine rappresentano una soluzione per piccole strutture metalliche e comunque di non lunga durata, non essendo in grado di aderire permanentemente alla superficie metallica.

Una soluzione più duratura è quella di rivestire il ferro con uno strato sottile di un metallo con potenziale di riduzione più basso del ferro stesso, ma in grado di subire il fenomeno della passivazione come ad esempio lo zinco.

Il **ferro zincato** viene egregiamente protetto dalla corrosione, sia perché in superficie si forma uno strato inerte di ossidi e carbonati di zinco, sia perché, anche se lo strato di zinco viene scalfito ed il ferro esposto agli agenti atmosferici, lo zinco ne previene ulteriormente la corrosione ossidandosi al posto del ferro (presenta infatti un potenziale minore).



La zincatura può essere effettuata immergendo il ferro nello zinco fuso (automobili) o usando l'oggetto da zincare come catodo in una cella elettrolitica contenente un sale di zinco (**galvanizzazione**).

Non così accadeva con il **ferro stagnato** (latta), in quanto lo stagno presenta un potenziale di riduzione (-0,14 V) più elevato del ferro. Una volta scalfita la superficie stagnata il ferro arrugginisce.

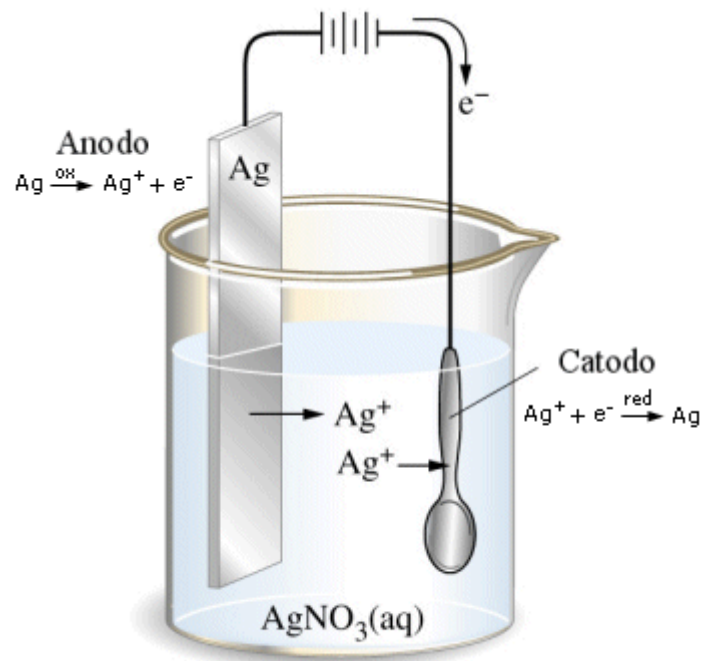
Per lo stesso motivo non si dovrebbero fissare oggetti di rame (ad esempio grondaie) con chiodi di ferro, in quanto il rame presenta un potenziale superiore al ferro e tende quindi ad ossidarne rapidamente (in presenza di una soluzione elettrolitica come può essere l'umidità atmosferica che si condensa sulle superfici metalliche).

Naturalmente non è possibile zincare strutture metalliche di grandi dimensioni come navi o ponti. In tal caso è sufficiente collegare la struttura ad una placca di metallo a potenziale minore, detto **anodo sacrificale** (in genere Zinco o Magnesio) che si ossida al posto del ferro. Naturalmente tali placche vanno periodicamente sostituite.

#### 4) Galvanoplastica

Il processo di galvanizzazione, che abbiamo visto essere utilizzato per zincare e proteggere il ferro dalla corrosione, può essere utilizzato anche per ricoprire (placcare) oggetti anche con metalli diversi, sia per protezione che a scopi decorativi.

Se ad esempio vogliamo argentare un oggetto di ferro è sufficiente utilizzarlo come catodo in una cella elettrolitica contenente un sale di argento (ad esempio  $\text{AgNO}_3$ ), mentre all'anodo useremo un elettrodo di argento metallico. In tal modo l'argento metallico si ossida passando in soluzione come  $\text{Ag}^+$ , mentre al catodo gli ioni  $\text{Ag}^+$  si depositano come argento metallico.



#### **Galvanoplastica (argentatura)**

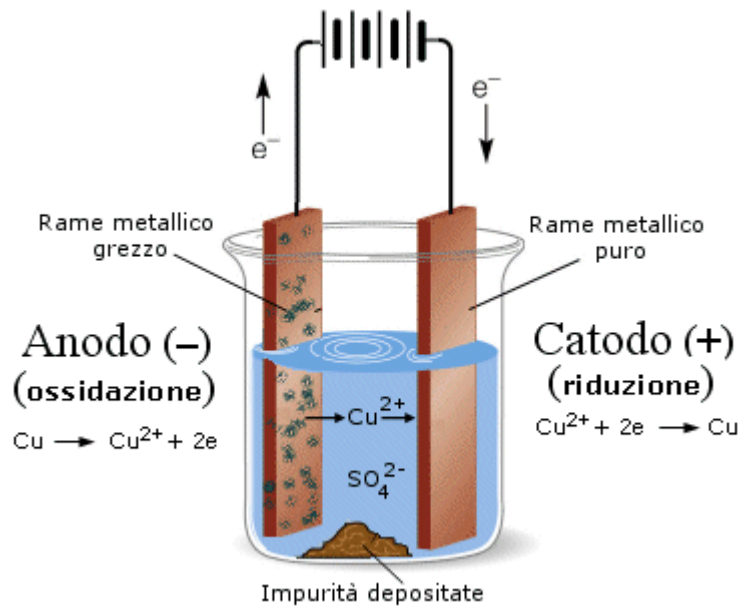
In modo analogo si possono eseguire altre placcature elettrolitiche come dorature, nichelature, cromature etc. Quando l'oggetto da rivestire non è un conduttore lo si può rendere tale ricoprendolo con una vernice conduttrice (ad esempio polvere di grafite).

Quando l'operazione viene eseguita rendendo conduttrice la parte interna di uno stampo è possibile far depositare il metallo all'interno dello stesso ottenendo in tal modo oggetti metalli per via elettrolitica.

#### 6) Raffinazione elettrolitica dei metalli

Con un processo analogo alla placcatura elettrolitica è possibile procedere alla raffinazione dei metalli. Se infatti in una soluzione elettrolitica che contenga un sale del metallo da raffinare, usiamo come anodo il metallo grezzo da raffinare e come catodo una lamina dello stesso metallo allo stato puro, il processo elettrolitico porterà in soluzione l'anodo ossidandolo, mentre depositerà al catodo metallo puro riducendo gli ioni metallici in soluzione.

Ad esempio per la raffinazione elettrolitica del rame si immergono gli elettrodi di rame (l'anodo impuro, il catodo puro) in una soluzione di solfato rameico e acido solforico.



### 7) L'acido solforico

Si può ottenere eseguendo l'elettrolisi di un solfato di un metallo il cui potenziale di riduzione sia sufficientemente elevato (maggiore di  $E_{H^+/H_2}$  e di  $E_{H_2O/H_2}$ ), in modo da ridursi al catodo al posto degli ioni  $H^+$  o dell'acqua. Ad esempio eseguendo l'elettrolisi del solfato rameico  $CuSO_4$ , al catodo si deposita rame metallico ( $E_{Cu^{2+}/Cu}^o = +0,34V$ ), mentre all'anodo si libera ossigeno (lo ione solfato ha un potenziale di riduzione troppo elevato per potersi ossidare ( $E_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}^o = +2,05V$ )).

Si tenga presente che in una soluzione di solfato rameico il calcolo dei potenziali tramite l'equazione di Nernst deve tener conto del fatto che tale sale da idrolisi acida e quindi il  $pH \neq 7$ .

Gli ioni rameici  $Cu^{2+}$  in acqua formano un complesso di coordinazione con 6 molecole d'acqua (ione esaacquo rameico), il quale si comporta come un acido debole dissociandosi secondo la reazione



in uno ione pentaacquo-monossi-rameico e uno ione  $H^+$ . La costante di dissociazione acida dello ione rameico esaordinato è pari a  $k_a = 1,58 \cdot 10^{-7}$ .

La concentrazione di ioni  $H^+$  di una soluzione 1 M di solfato rameico sarà pertanto

$$[H^+] = \sqrt{C_{iniz} \cdot K_a} = \sqrt{1 \cdot 1,58 \cdot 10^{-7}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

ed il  $pH = -\log 4 \cdot 10^{-4} = 3,4$

A pH 3,4 il potenziale dell'Idrogeno diventa quindi

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^o - \frac{0,05916}{2} \cdot \log_{10} \frac{[H_2]}{[H^+]^2} = 0 - 0,20 = -0,20 \text{ V}$$

o, applicando la relazione che lega il potenziale dell'Idrogeno ad 1 atm direttamente al pH

$$E_{H^+/H_2} = -0,05916 \cdot pH = -0,05916 \times 3,4 = -0,20 \text{ V}$$

si riduce quindi il rame che presenta un potenziale superiore.

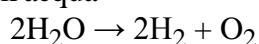
Sempre a pH 3,4 il potenziale di riduzione dell'acqua, che compete per la scarica all'anodo diventa

$$E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^o - 0,05916 \cdot pH = 1,299 - 0,05916 \cdot pH = +1,03 \text{ V}$$

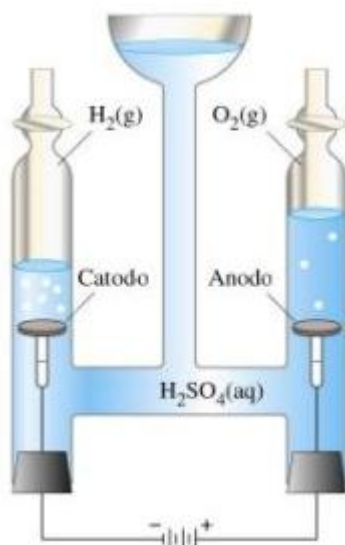
All'anodo continua a liberarsi ossigeno in quanto il potenziale di riduzione dell'anione solfato rimane di gran lunga più elevato.

### 8) Elettrolisi dell'acqua

Se al posto del solfato rameico tentiamo di effettuare l'elettrolisi di un solfato di un metallo il cui potenziale di riduzione sia meno elevato rispetto a quello delle altre coppie redox che competono per la riduzione (ad esempio solfato di sodio  $E_{Na^+/Na}^o = -2,71 \text{ V}$ ) oppure di una soluzione diluita di acido solforico, allora al catodo si svilupperà idrogeno, mentre all'anodo continuerà a svilupparsi ossigeno. Si sarà in tal modo ottenuta l'elettrolisi dell'acqua



Il fenomeno risulta sensibile solo se in soluzione esiste un elettrolita che consenta la conduzione. Se tentiamo di effettuare l'elettrolisi dell'acqua pura il passaggio di corrente sarà praticamente nullo a causa della bassissima costante di dissociazione dell'acqua, ed il processo elettrolitico assolutamente trascurabile. Si noti come per ogni molecola di ossigeno se ne liberino due di idrogeno e dunque l'idrogeno liberato occupa un volume doppio dell'ossigeno.



La tensione teorica di decomposizione dell'acqua è, come abbiamo già avuto modo di vedere, indipendente dal pH e pari a 1,229 V. I potenziali di riduzione dell'Idrogeno e dell'Ossigeno presentano infatti la medesima dipendenza dal pH, diminuendo di 0,05916 V per ogni aumento di un punto del pH

$$E_{H^+/H_2} = -0,05916 \cdot pH$$

$$E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^o - 0,05916 \cdot pH$$

Tuttavia l'elettrolisi dell'acqua per avvenire necessita di una tensione superiore, a causa essenzialmente dei fenomeni di sovratensione dell'Ossigeno che su elettrodi di Platino è dell'ordine di 0,4-0,8 V a seconda della densità di corrente utilizzata.