

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione  
Insegnamento di **Chimica Generale**  
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



# Elettrochimica: Processi Elettrolitici

## (cap. 19)

Prof. Attilio Citterio

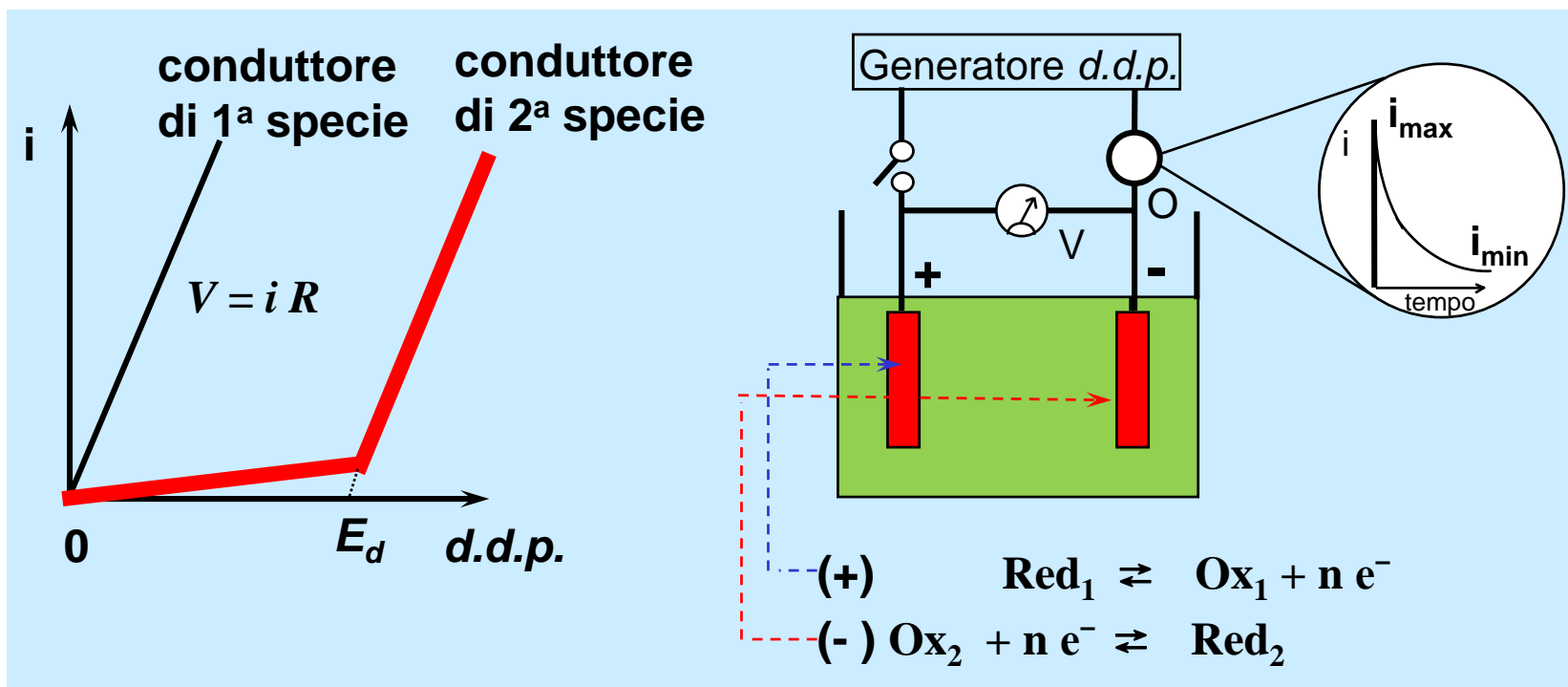
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



## Processi Elettrolitici

**Elettrolisi** : l'insieme dei fenomeni che avvengono in una soluzione elettrolitica o in un elettrolita fuso al passaggio della corrente elettrica. Il risultato finale è sempre la **trasformazione di energia elettrica in energia chimica (polarizzazione elettrodica)**.

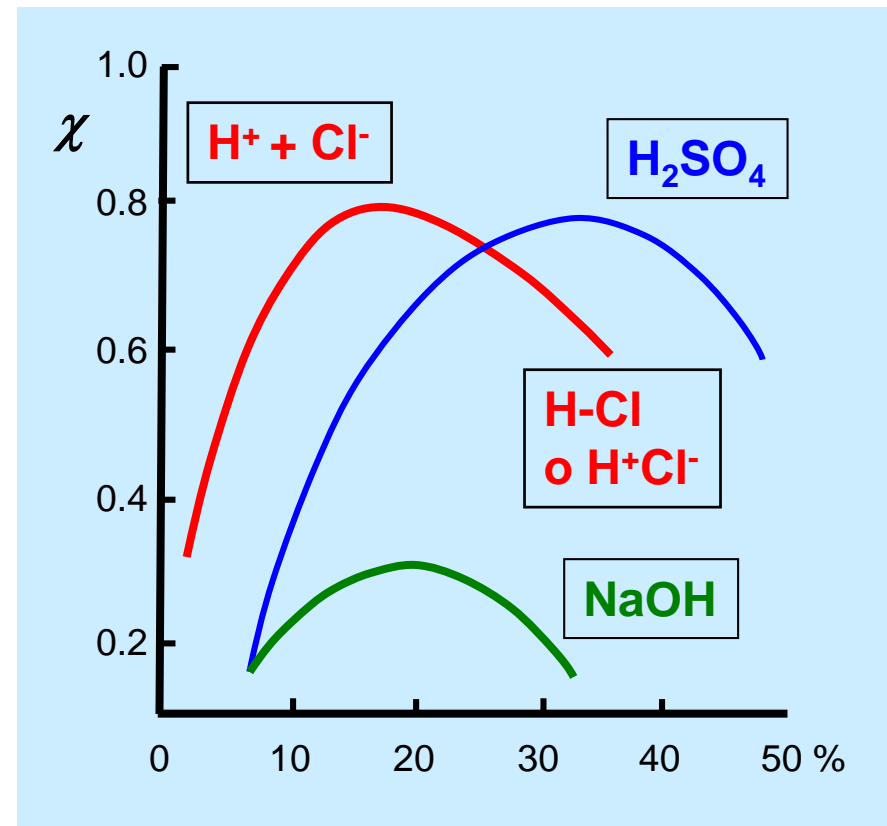




La conducibilità specifica di soluzioni di elettroliti forti aumenta con la concentrazione dell'elettrolita (frazione molare  $\chi$ ) fino ad un valore massimo, tipico dell'elettrolita, quindi diminuisce.

A basse concentrazioni la dipendenza lineare indica che gli ioni non interagiscono tra loro. Il numero dei portatori di carica aumenta.

Ad alte concentrazioni gli ioni sono associati in coppie ioniche e/o composti covalenti. L'aumento delle specie associate non conduttrici fa diminuire il numero dei portatori di carica.



## Conducibilità Equivalente

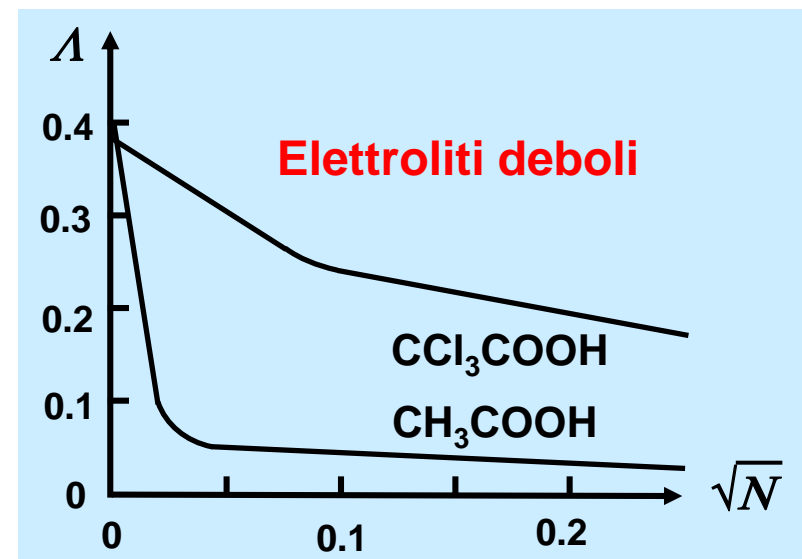
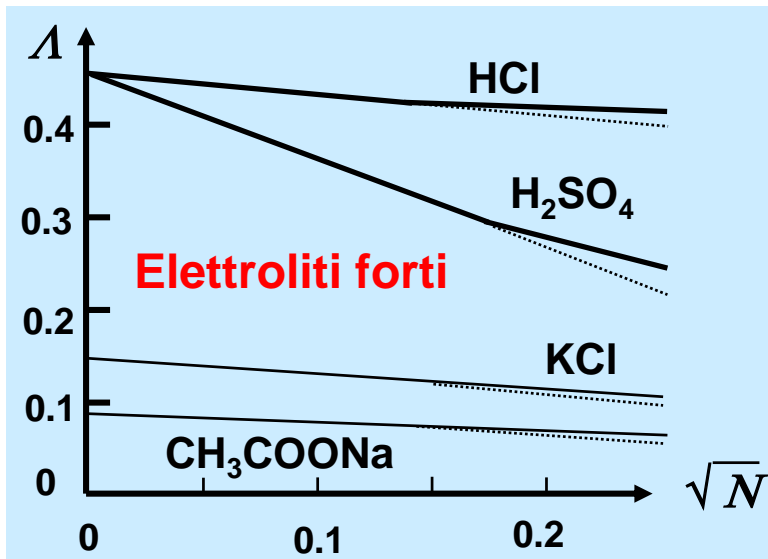
Per conducibilità equivalente ( $\Lambda$ ) si intende la conducibilità di una cella di distanza 1 cm tra gli elettrodi piani in grado di contenere una soluzione di 1 equivalente dell'elettrolita. Il volume di una soluzione contenente  $N$  ( $\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ ) è  $10^3/N$  litri. Una cella di tale volume sarà equivalente a  $10^3/N$  celle di 1 cm di lato di conducibilità specifica  $\chi$ .

$$\Lambda = \frac{10^{-3}}{N} \chi$$

La conducibilità equivalente è dedotta da quella specifica (di fatto le misure dirette sono impossibili).

$$\Lambda = \Lambda^0 - k\sqrt{N}$$

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^0} = \alpha$$





# Conduttanza Equivalente di Ioni a Diluizione Infinita ( $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{equiv}^{-1}$ )

5

## Cationi

## Anioni

lone	$\lambda^{\circ}_{+}$ ( $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ )	lone	$\lambda^{\circ}_{+}$ ( $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ )	lone	$\lambda^{\circ}_{-}$ ( $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ )
<b>H<sup>+</sup></b>	<b>349.85</b>	1/2 Pb <sup>2+</sup>	70.0	<b>OH<sup>-</sup></b>	<b>197.60</b>
K <sup>+</sup>	73.50	1/2 Ca <sup>2+</sup>	59.5	CN <sup>-</sup>	82.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.40	1/2 Mg <sup>2+</sup>	53.1	Br <sup>-</sup>	78.17
Ag <sup>+</sup>	61.92	1/2 Fe <sup>2+</sup>	53.0	Cl <sup>-</sup>	76.35
Na <sup>+</sup>	50.15	1/3 Fe <sup>3+</sup>	68.0	F <sup>-</sup>	55.4
Li <sup>+</sup>	38.64	1/3 Cr <sup>3+</sup>	67.0	1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80.0

- Gli ioni OH<sup>-</sup> e, soprattutto gli ioni H<sup>+</sup>, hanno una mobilità superiore a quella degli altri ioni e le soluzioni di acidi e basi forti presentano una conducibilità specifica superiore a quella di sali di pari concentrazione.
- Cationi ed anioni voluminosi conducono meglio (minor solvatazione)
- Cationi di metalli di transizione hanno  $\lambda^{\circ}_{+}$  quasi indipendenti dalla carica.

## Attività e Coefficiente di Attività

Il potenziale chimico di una specie differisce se la soluzione è ideale o reale. Nel primo caso non è importante il tipo di soluto, mentre nel secondo sono importanti la natura delle specie e le loro interazioni.

$$\mu_{A \text{ (ideale)}} = \mu_A^0 + RT \ln \chi_A \quad \text{Relazione simile per soluzioni reali :}$$

$$\mu_{A \text{ (ideale)}} = \mu_A^0 + RT \ln \underbrace{\chi_A \cdot \gamma_A}_{\text{attività}} = \mu_A^0 + RT \ln a_A$$

$$\mu_{A \text{ (reale)}} - \mu_{A \text{ (ideale)}} = RT \ln \underbrace{\gamma_A}_{\text{coefficiente di attività}}$$

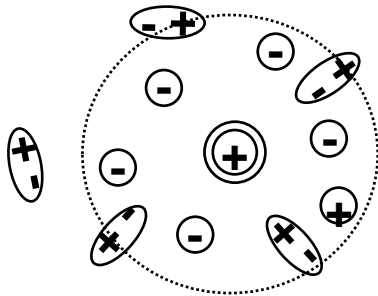
per specie ioniche  $\rightarrow f_{A^+}$   
 per specie molecolari  $\rightarrow \gamma_A$

Poiché non è determinabile il potenziale chimico di elettroliti  $A_x B_y$  ( $\mu_{AB}$ ) in quanto non si può valutare quello dei singoli ioni ( $\mu_{A^+}, \mu_{B^-}$ ), ad ogni specie ionica si attribuisce un potenziale chimico medio  $\mu_{\pm} = \mu_{AB} / 2$ .

Valgono le relazioni:  $m_{\pm} = m(v_+^{v+} \cdot v_-^{v-})^{1/v}$ ;  $f_{\pm} = (f_+^{v+} \cdot f_-^{v-})^{1/v}$ ;  $a_{\pm} = (a_+^{v+} \cdot a_-^{v-})^{1/v}$

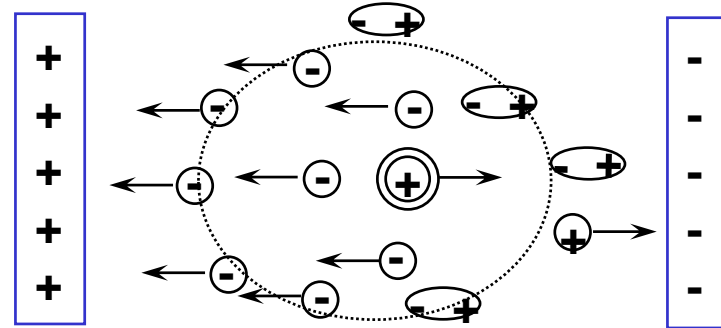
# Coefficienti di Attività Media e Forza Ionica

ione in soluzione in assenza  
di campo elettrico



nube ionica

ione in soluzione in presenza  
di campo elettrico



migrazione rallentata per  
interazioni di carica

**Legge di Debye-Hückel** per il calcolo dei coefficienti di attività ( $f_{\pm}$ )  
in soluzioni diluite ( $< 0.01 M$ ):

$$\ln f_{\pm} = -0.51 \cdot z_{+} \cdot z_{-} \cdot \sqrt{\mu}$$

$z_{+}$  : numeri delle cariche dei cationi

$z_{-}$  : numeri delle cariche degli anioni

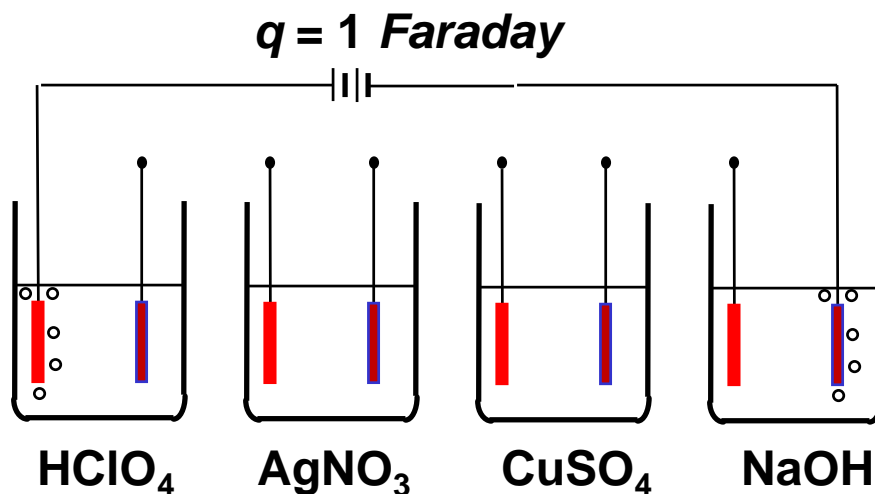
$\mu$  : forza ionica della soluzione

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

## Legge di Faraday dell'Elettrolisi

- Le reazioni agli elettrodi nei processi di elettrolisi devono rispettare, come tutte le reazioni chimiche, i bilanci di massa. Esiste perciò una relazione quantitativa precisa tra le moli di elettroni (carica elettrica) e le moli di ossidanti e riducenti coinvolte nei processi elettrodici primari. Tali relazioni vanno sotto il nome di Leggi di Faraday e si possono riassumere in :

**Una mole di elettroni scarica all'elettrodo un equivalente di specie**



- $2 \text{ H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  (1.008 g)
- $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$  (107.9 g)
- $\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  (31.77 g)
- $4 \text{ OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2 \text{ H}_2\text{O}$  (8.00 g)



## Leggi di Faraday dell'Elettrolisi (2)

Per una reazione di trasferimento di carica:  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$

$$r / \text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = \frac{I}{nFA} = \frac{j}{nF}$$

$$N / \text{mol} \cdot \text{m}^2 = \int_0^t \frac{I}{nFA} \cdot dt = \frac{Q}{nFA}$$

$r$  = velocità specifica di reazione

$I$  = corrente

$A$  = area dell'elettrodo

$j$  = densità di corrente =  $I / A$

$F$  = costante di Faraday =  $N \text{e}^-$

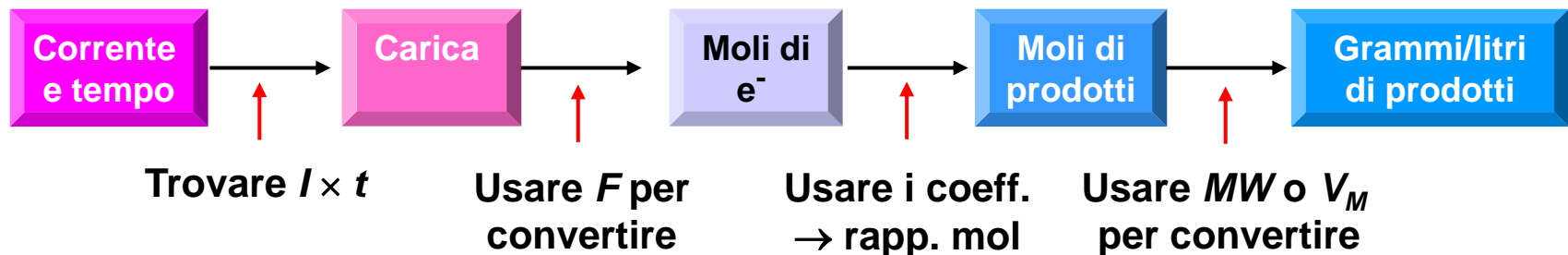
$N$  = quantità specifica di sostanza

$t$  = tempo

$Q$  = carica passata

$n$  = numero di cariche della reazione

**Carica (Q) = corrente (in Ampere) × tempo (in s)**





**Problema:** Stabilire per quanto tempo si deve far passare una corrente di 0.1 *Ampere* per ricoprire un oggetto metallico di area  $40 \text{ cm}^2$  con una strato di Argento di  $10 \text{ }\mu\text{m}$ .

**Piano:**

1. Trovare la massa di Ag richiesto
2. Trovare le moli di Ag ( $n$ )
3. Trovare la quantità di carica  $q$  richiesta
4. Calcolare  $t$

$$1. \text{ massa di Ag} = \text{volume} \times \text{densità} \\ = (10 \times 10^{-6} \text{ m}) \cdot (40 \times 10^{-4} \text{ m}^2) \cdot (10.5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}) = 4.2 \times 10^{-4} \text{ kg Ag}$$

$$2. \text{ moli Ag} = \text{massa} / \text{PM} = (4.2 \times 10^{-4} \text{ kg}) / (0.108 \text{ kg/mol}) \\ = 3.9 \times 10^{-3} \text{ mol Ag}$$

$$3. \text{ carica } (q) = nF = (3.9 \times 10^{-3} \text{ mol}) \cdot (96500 \text{ C/mol}) = 375 \text{ C}$$

$$4. \text{ tempo } (t) = q / i = (0.375 \text{ C}) / (0.1 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}) = 3.750 \text{ s}$$



## Esempio (2)

**Problema.** Una corrente di 30.0 A viene fatta passare attraverso una soluzione acquosa di NaCl per 1.00 ora. Quanti grammi di NaOH si producono?

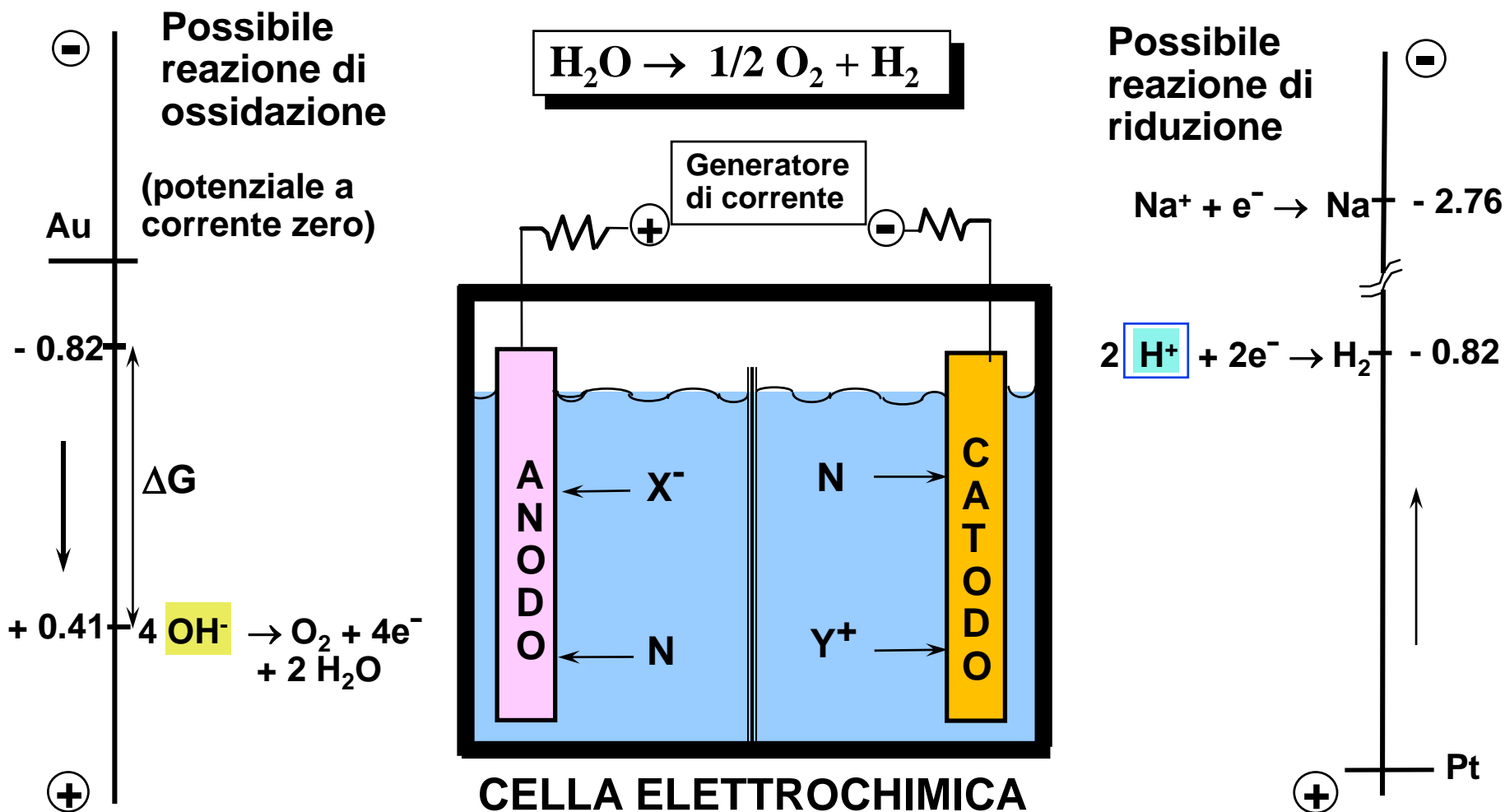
Reazione Cloro-soda :



**Soluzione:**

$$\begin{aligned} & (30.0A)(1.00 \text{ hr.}) \left( \frac{60 \text{ min.}}{\text{hr.}} \right) \left( \frac{60 \text{ sec.}}{\text{min.}} \right) = 1.08 \times 10^5 \text{ C} \\ & 1.08 \times 10^5 \text{ C} \times \left( \frac{\text{mol } e^-}{96485 \text{ C}} \right) \times \left( \frac{2}{2 \text{ mol } e^-} \right) \times \left( \frac{40.0 \text{ g}}{\text{mol}} \right) \\ & = 44.8 \text{ g NaOH} \end{aligned}$$

# Elettrolisi di Soluzioni di NaOH 1 M

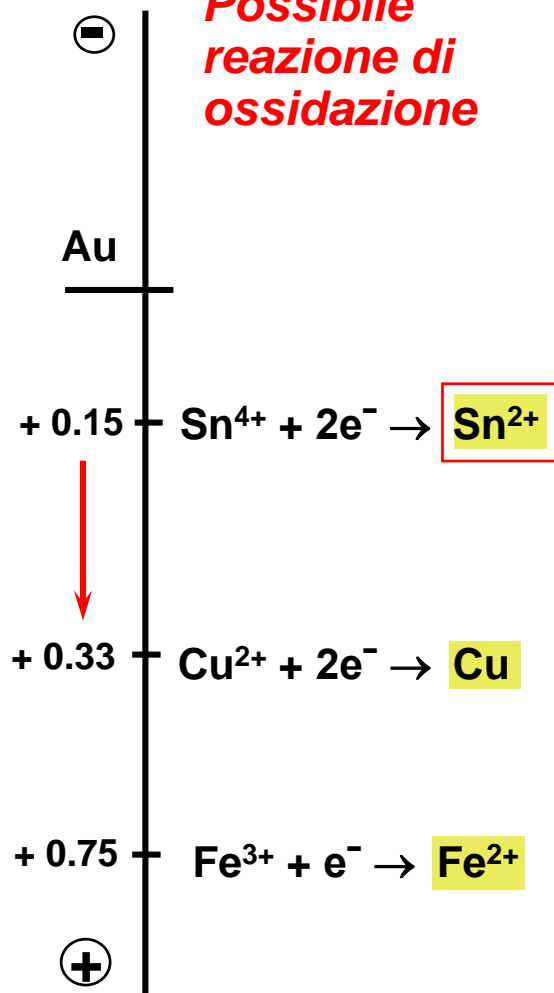


$$V_2 - V_1 = \text{forza controelettromotrice (reazione con il minor } \Delta G)$$

# Previsione delle Reazioni agli Elettrodi

## ANODO

*Possibile  
reazione di  
ossidazione*



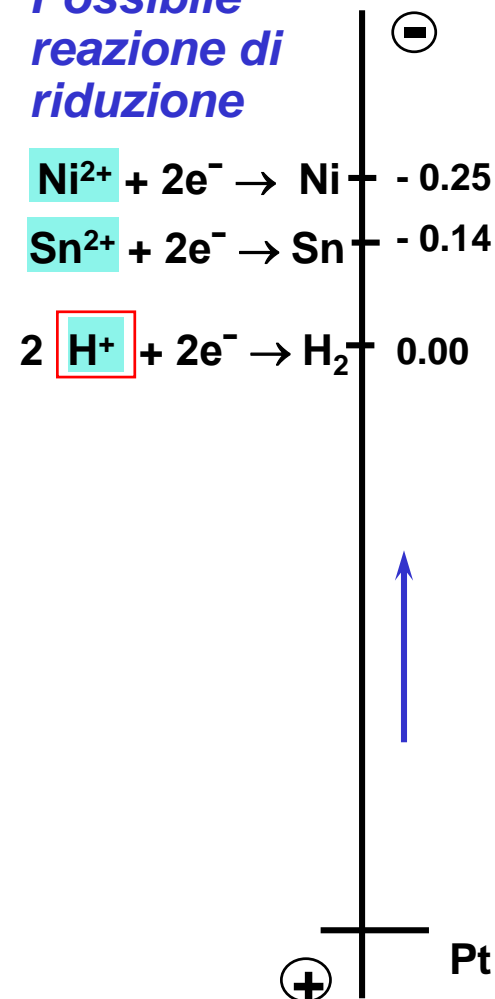
L'anodo ha la funzione di ossidante ed **ossida prima il riducente più energetico** ( $E$  minore)

Il **catodo** ha la funzione di riducente e **riduce prima l'ossidante più energetico** ( $E$  maggiore)

Una volta che le specie ossidanti e riducenti più forti sono scomparse iniziano ad ossidarsi e ridursi quelle immediatamente successive in  $E$ .

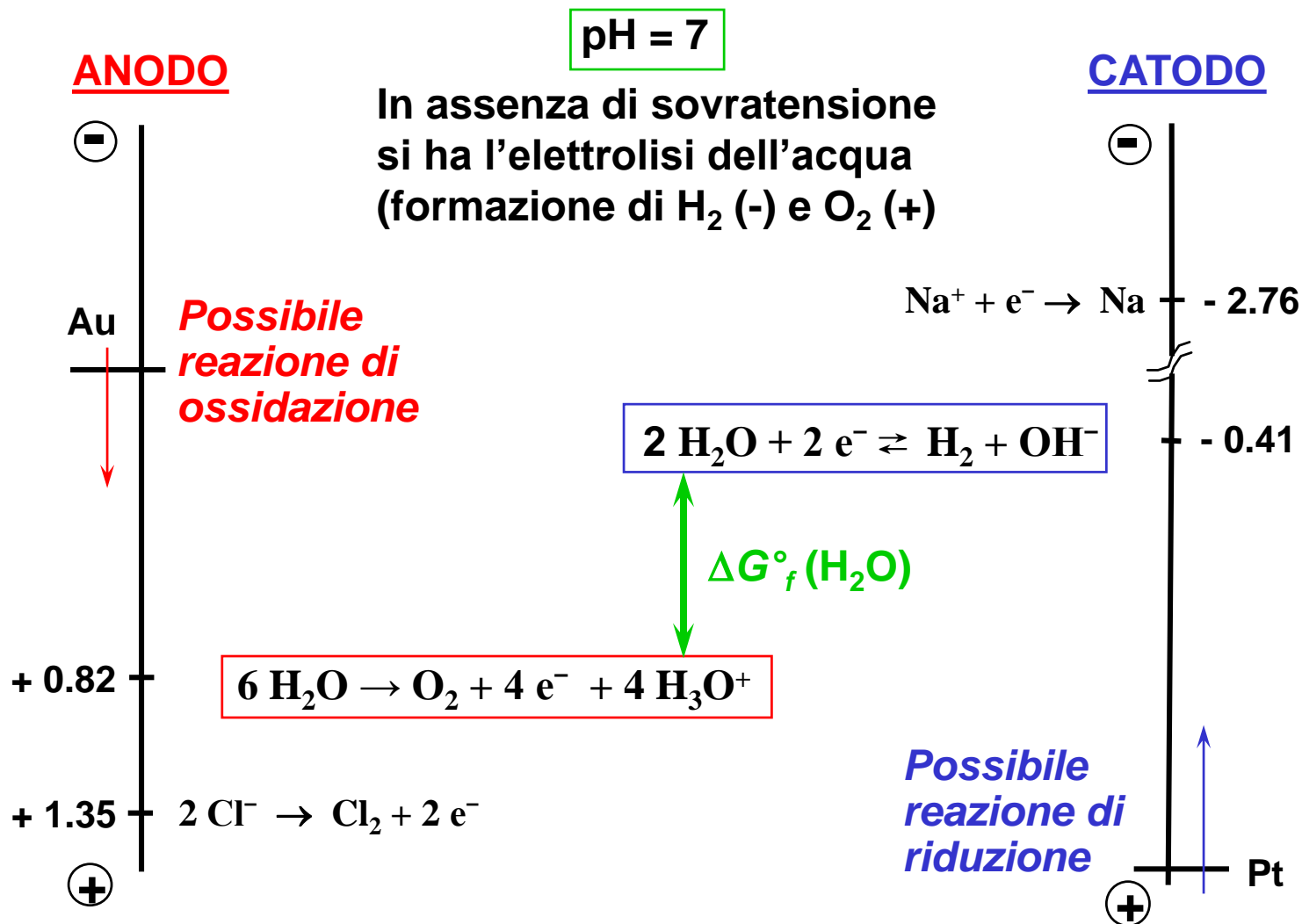
## CATODO

*Possibile  
reazione di  
riduzione*





# Elettrolisi di NaCl senza Sovratensione (controllata dalla termodinamica)



## Caduta Ohmica e Sovratensione

Per realizzare un processo elettrolitico bisogna fornire una differenza di potenziale superiore alla forza contro-elettromotrice:

- 1) La soluzione elettrolitica offre resistenza al passaggio della corrente. Esiste una **caduta ohmica** ( $V = R \cdot i$ ) proporzionale alla corrente circolante (Effetto Joule - riscaldamento della soluzione)
- 2) La cinetica dei processi elettrochimici come ogni reazione chimica prevede una Energia di Attivazione. Inoltre, a seguito della reazione eterogenea sull'elettrodo si abbassano le concentrazioni delle specie ox. e red. Questi fatti impongono un incremento nel potenziale, detto **sovratensione** (sovratensione di attivazione e sovratensione di concentrazione, rispettivamente).

$$\Delta E = \Delta E_{\text{termodin.}} + i \cdot R + \eta$$

forza contro-  
elettromotrice

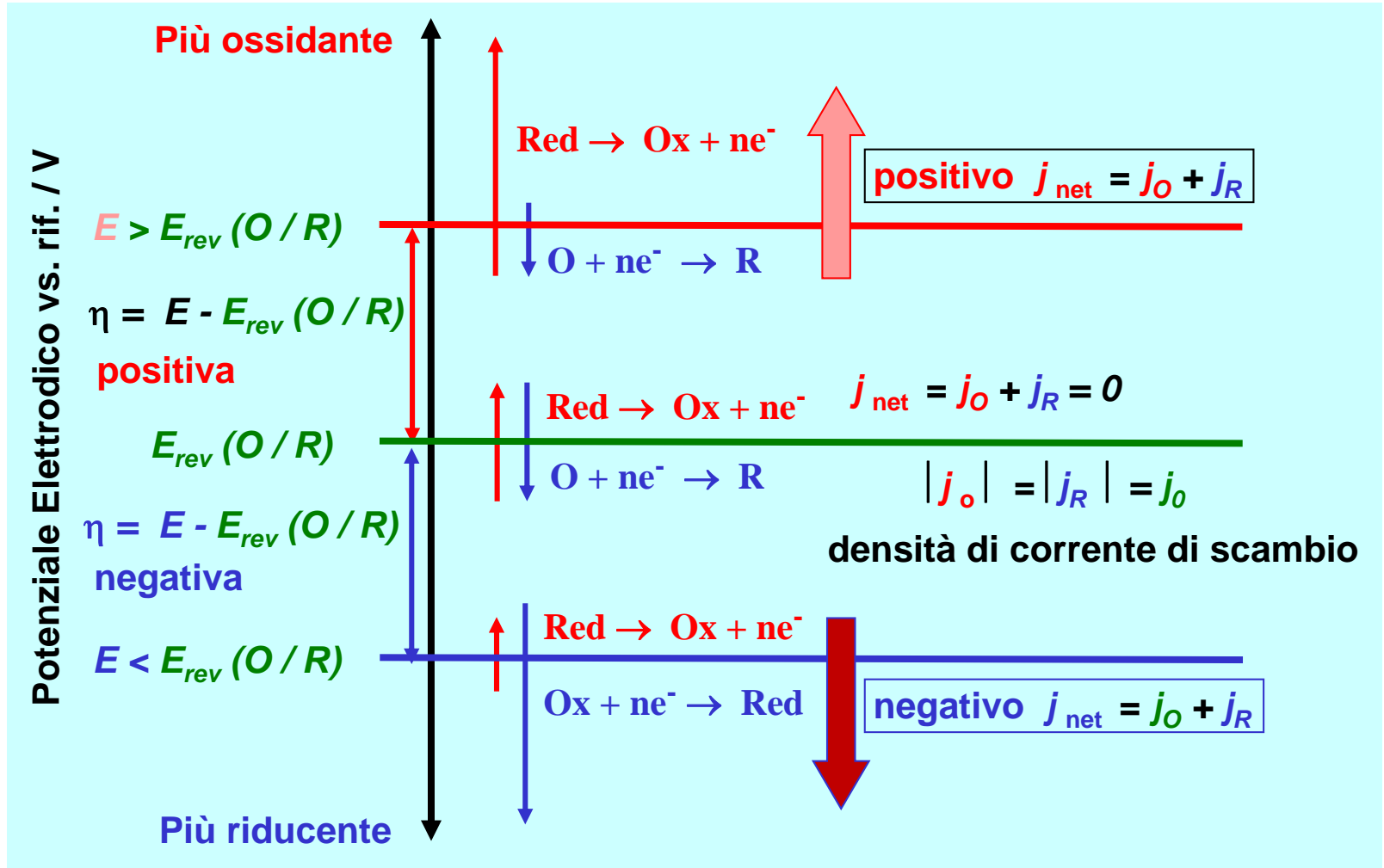
caduta  
ohmica

Sovratensione





# Convenzioni sui Segni per Sovratensione ( $\eta$ ) e Densità di Corrente ( $j$ )







# Equazione Butler-Volmer per la Reazione:



$j$  = densità di corrente /  $A \cdot m^{-2}$

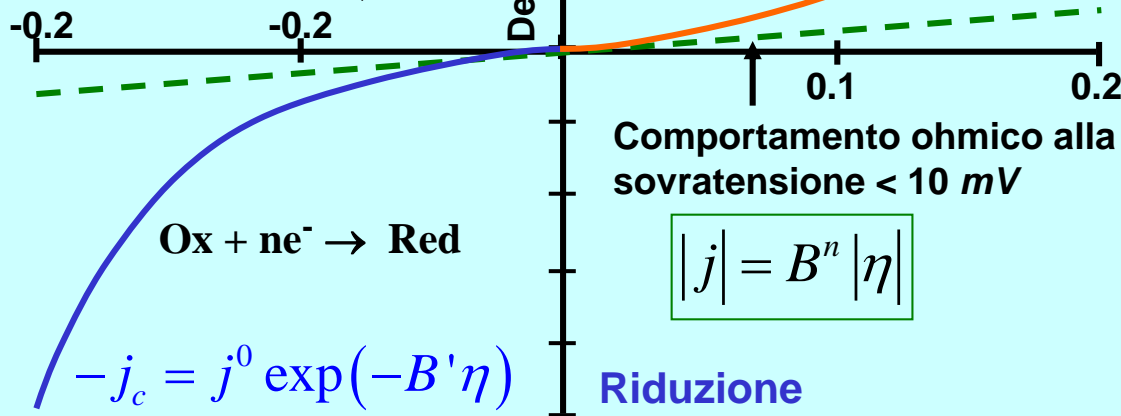
$j_0$  = densità di corrente di scambio /  $A \cdot m^{-2}$

$\eta$  = sovratensione /  $V$

$B$  = costante(i)

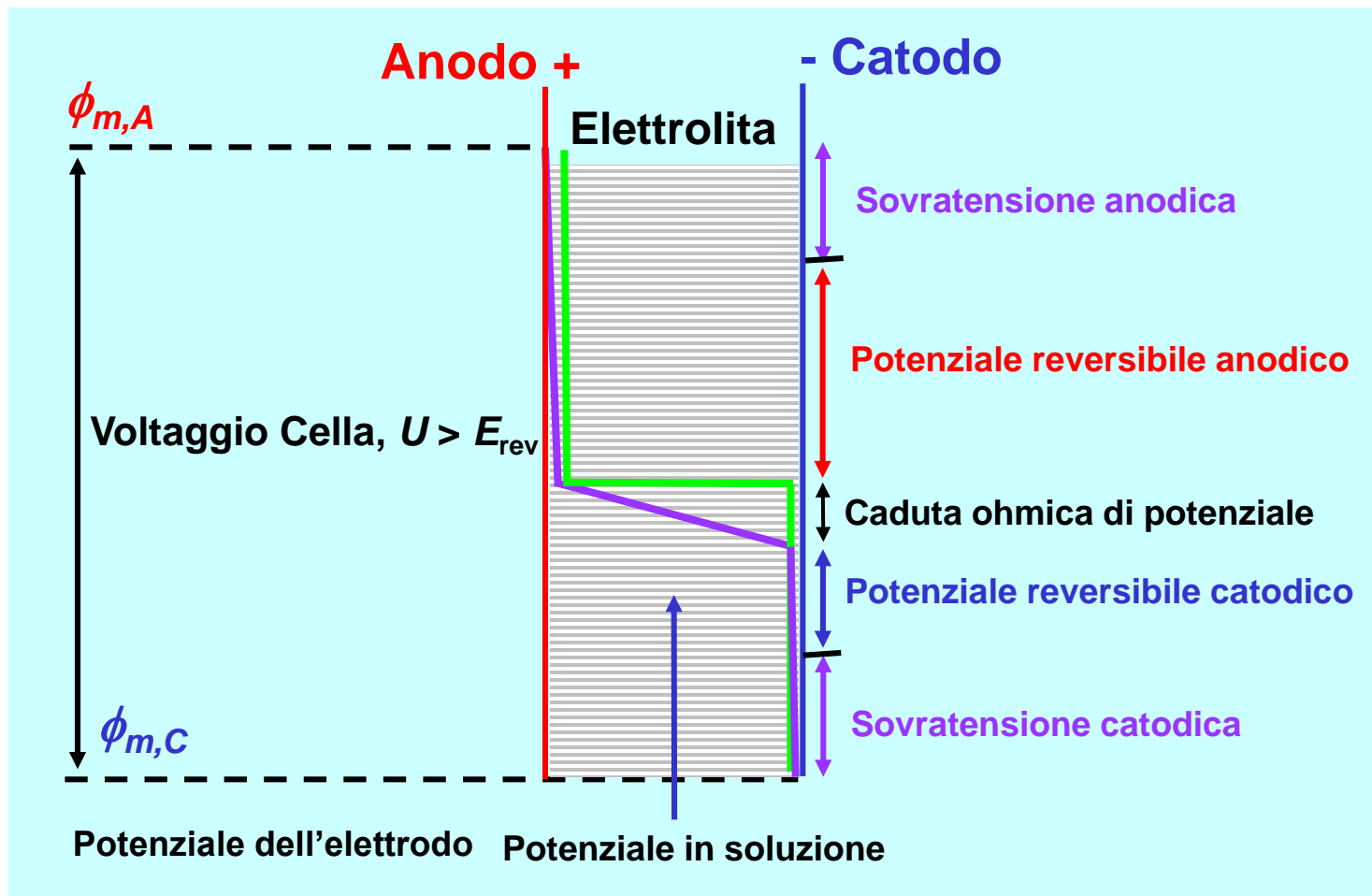
$$j = j^0 [\exp(B\eta) - \exp(-B'\eta)]$$

Sovratensione:  $\eta = E - \frac{E_{rev.}}{V}$



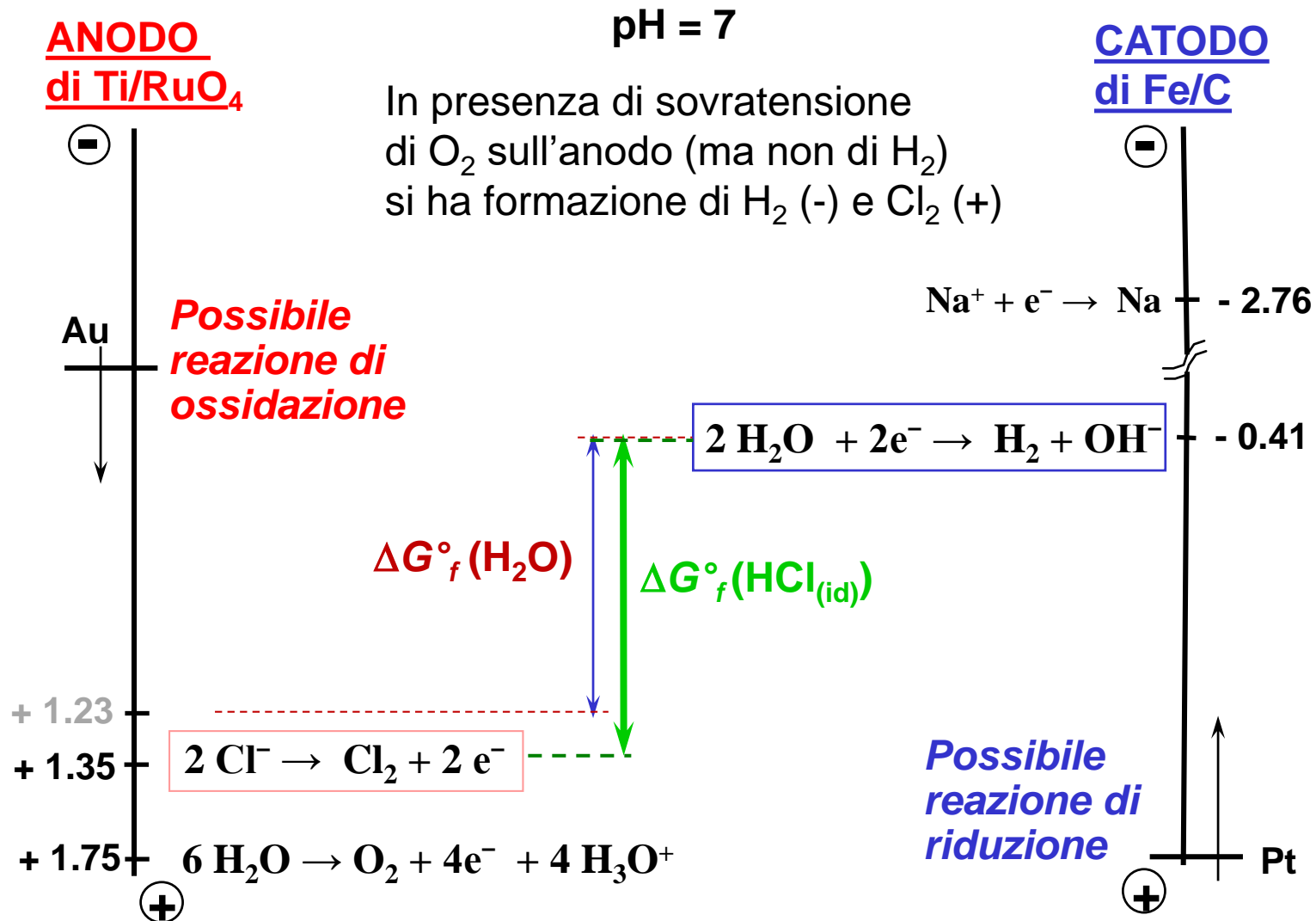


# Distribuzione del Potenziale in Celle Elettrolitiche e Reversibili

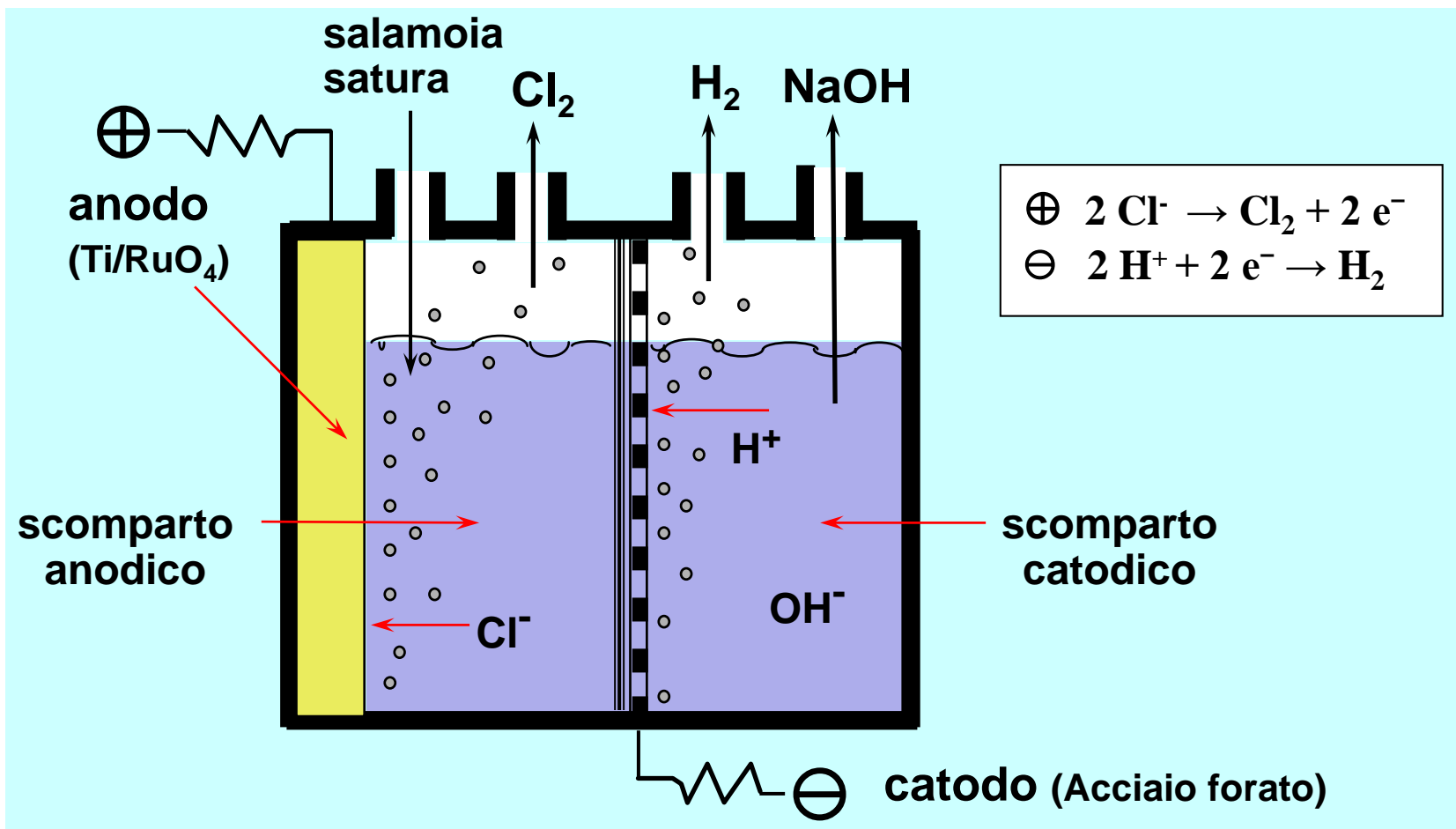




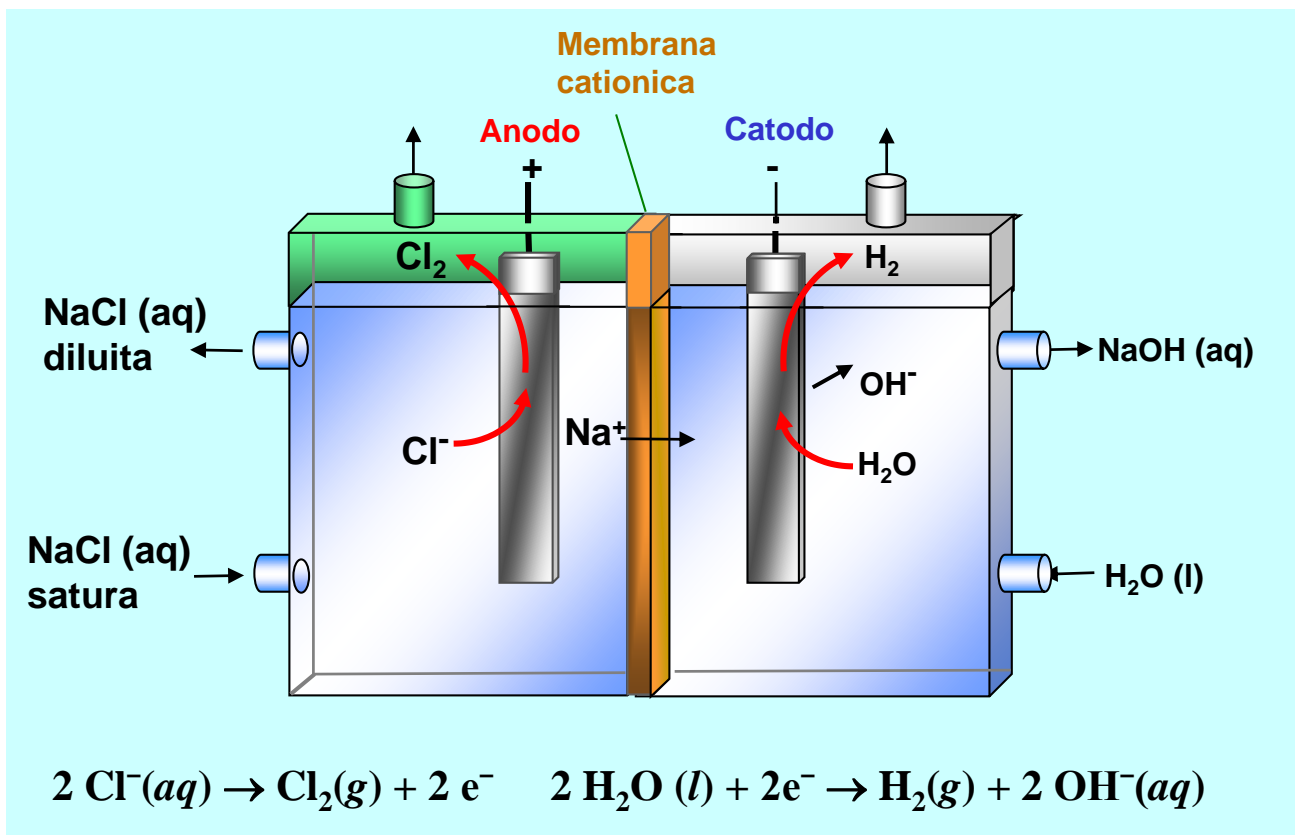
# Elettrolisi di NaCl con Sovratensione



# Elettrolisi NaCl (Celle a Diaframma)



# Celle Cloro-Soda a Membrana





## Celle Cloro-Soda a Membrana

Reattore elettrochimico a membrana permeabile ai cationi:

$3-5 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$  ,  $\sim 3 \text{ V}$ ,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3000 \text{ kWh (ton Cl}_2\text{)}^{-1}$

*Ti / RuO<sub>2</sub> / 6 kmol NaCl m<sup>-3</sup>, pH 2 - 3 / membrana / 30 % NaOH / Ni catalizzato*

**Anodo (Ti / RuO<sub>2</sub>):**  $2 \text{ Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^-$

**Membrana:**  $\text{Na}^+ (\text{anolita}) \rightarrow \text{Na}^+ (\text{catolita})$

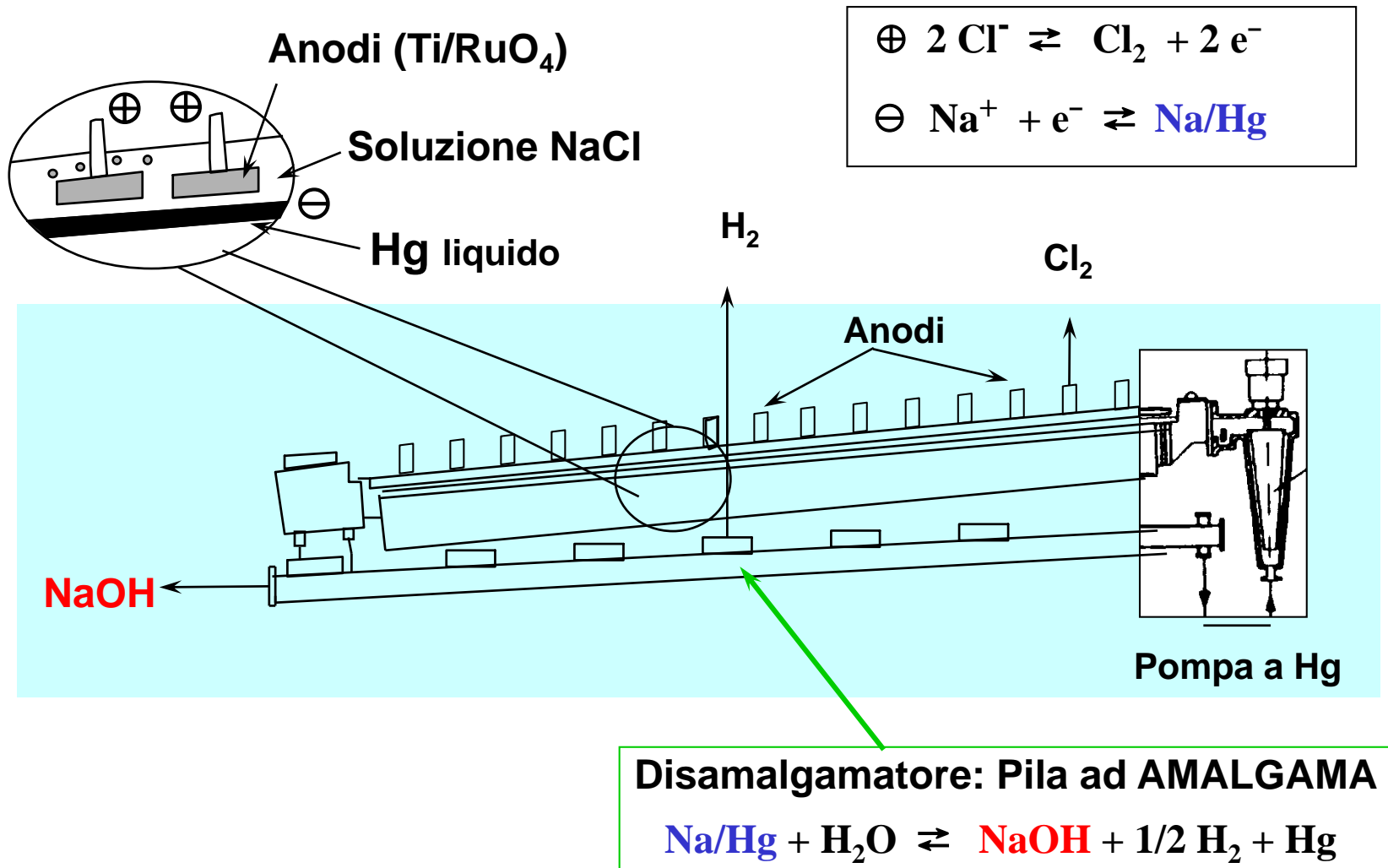
**Catodo (Ni catalizzato):**  $2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ OH}^- + \text{H}_2$

La membrana permette il flusso ionico ma non il flusso di massa, per cui consente di mantenere un'ampia differenza di pH tra l'anolita e il catolita, prevenendo così che il cloro venga ridotto al catodo e che si verifichi la reazione esplosiva tra Cl<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.



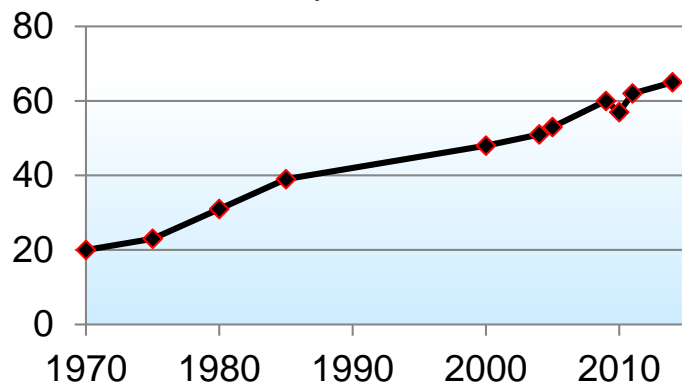


# Elettrolisi NaCl (Celle a Mercurio)

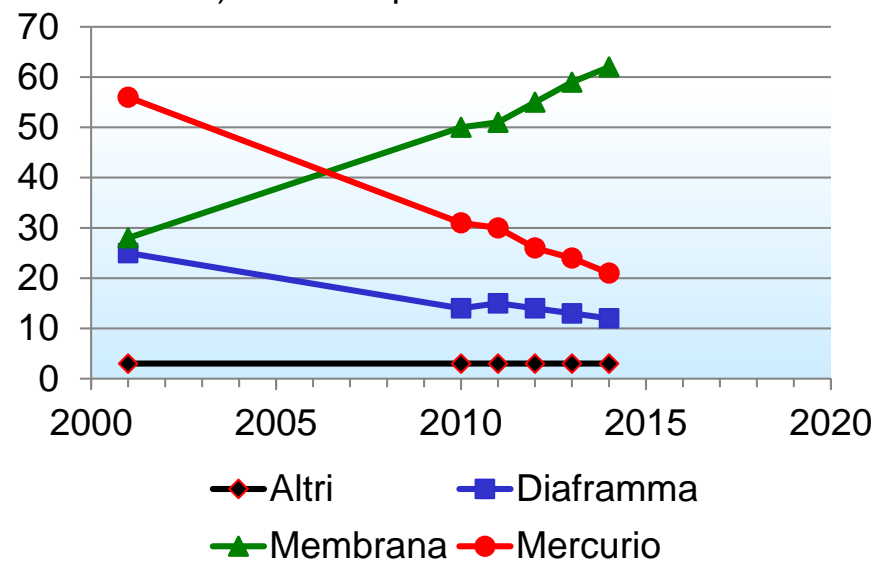


# Produzione del Cloro: Quantità e Andamenti

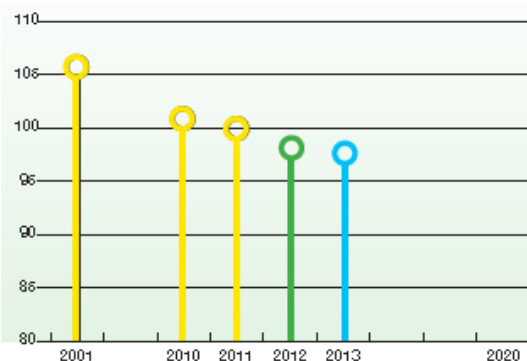
Andamento Produzione Mondiale del Cloro in Mton per anno.



Produzione di Cloro in EU (% della capacità installata) nel 2014 pari a 12.4 Mton.



Consumi energetici  
(% rispetto al 2011)

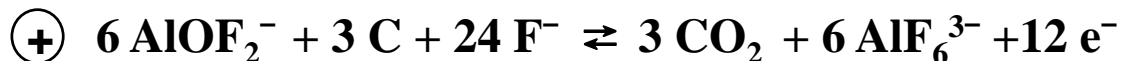
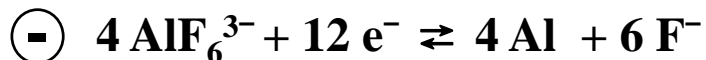
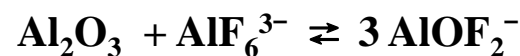
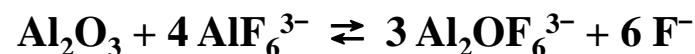
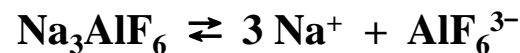
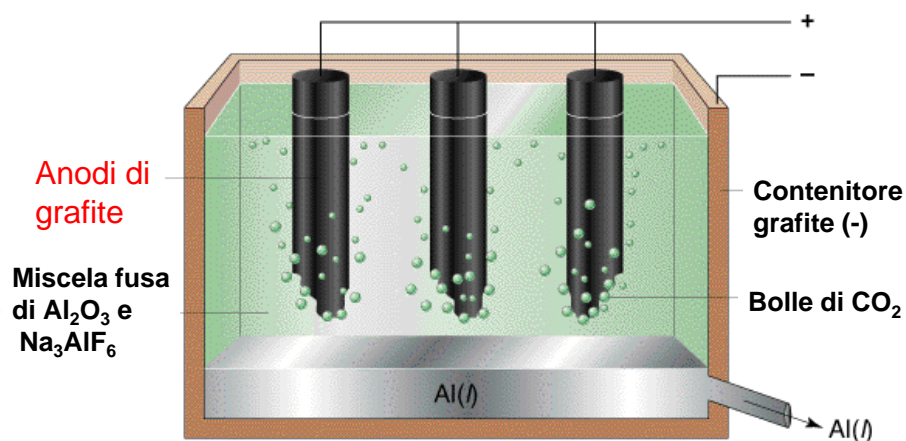


**N.B. La tecnologia delle celle a mercurio è stata dismessa con la fine del 2017.**



## Produzione Alluminio (Processo Hall-Heroult)

- Elettrolisi di una miscela fusa di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (dalla Bauxite) e  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (criolite) a  $1000^\circ\text{C}$ . La Criolite è il solvente.





# Raffinazione del Rame

Il rame impuro proveniente da processi termici dei minerali dei giacimenti è convertito in rame puro per elettrolisi di soluzioni di  $\text{CuSO}_4$ .

**Anodo di rame impuro**

**Catodo di rame puro**

Fanghi anodici (Ag, Au, Pt)

$\text{H}^+$

$\text{H}^+$  1) previene l'idrolisi di  $\text{Cu}^{2+}$   
2) aumenta la conducibilità

(+)  $\text{Ag} \not\rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^- \quad E^\circ = + 0.80 \text{ V}$   
 $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \quad E^\circ = + 0.33 \text{ V}$   
 $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \quad E^\circ = - 0.40 \text{ V}$

(-)  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} \quad E^\circ = + 0.33 \text{ V}$   
 $\text{Fe} \not\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \quad E^\circ = - 0.40 \text{ V}$



# Elettrodeposizione di Metalli (da Soluzioni Acquose)

Il passaggio di elettricità in soluzioni di sali di molti metalli di transizione permette il deposito dei relativi metalli su un adatto catodo (elettrodeposizione).



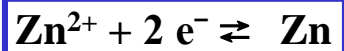
Il solvente acqua interferisce (scaricando idrogeno) se i metalli hanno potenziali redox troppo bassi ( $< 1 \text{ V}$ ).

## Elettrolisi di nitrati di metalli su catodo di mercurio

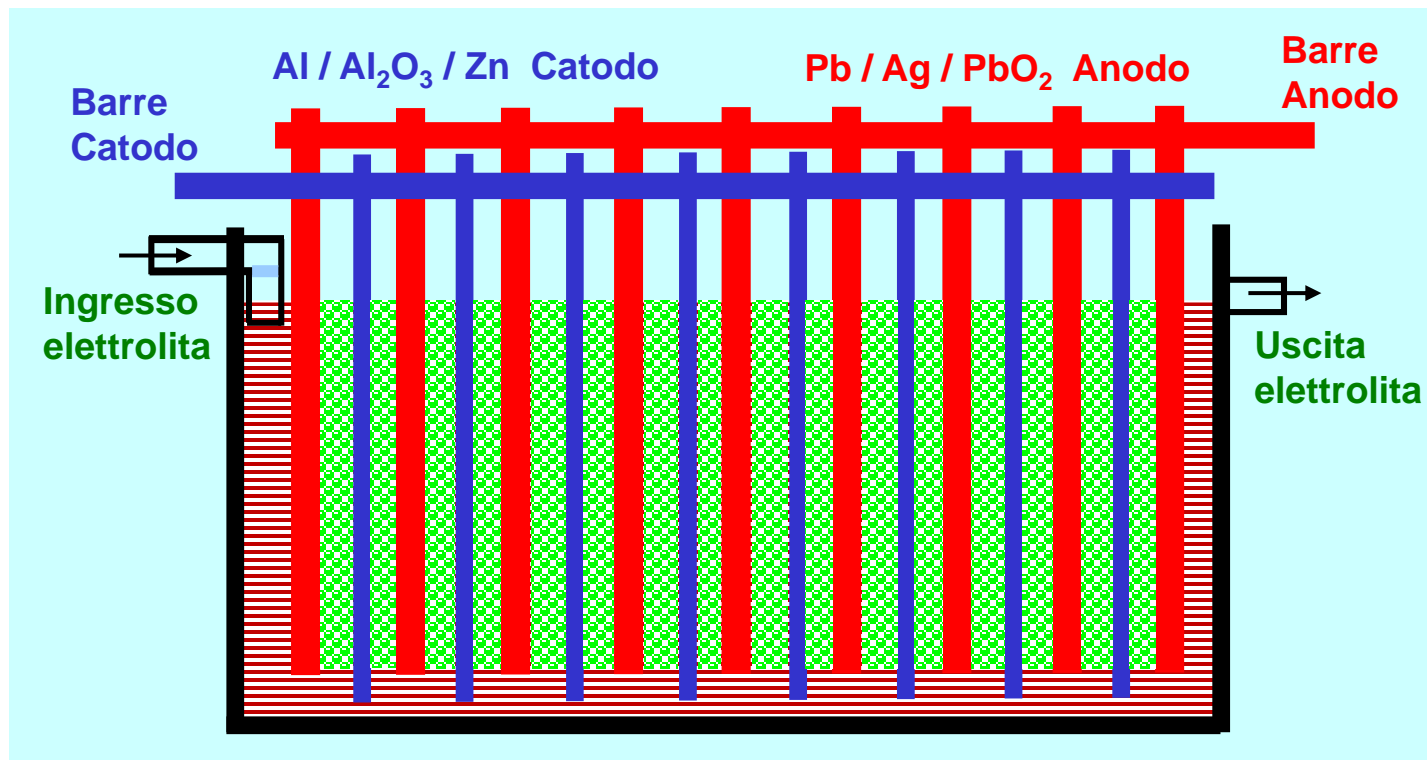
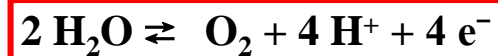
H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac	Af															

— depositati quantit.    — separati quantit.    — parziale separazione

# Schema di Cella di Electrodeposizione di Zinco



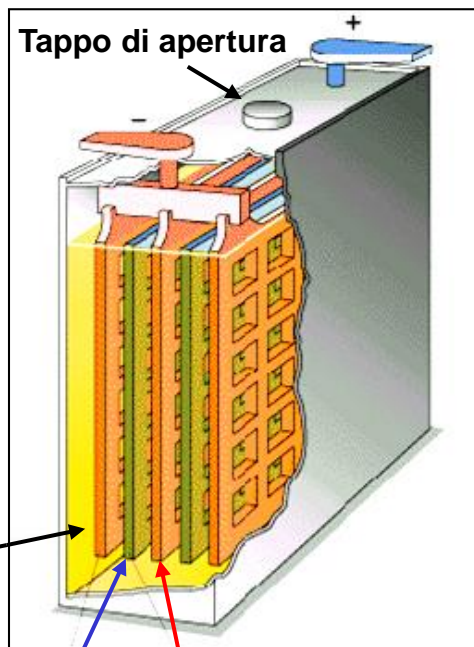
3.3 V, 500 A·m<sup>-2</sup>



Elettrolita 1.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M ZnSO<sub>4</sub>

# Celle Secondarie o Batterie

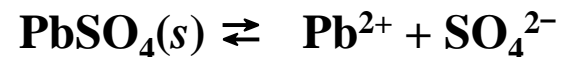
Piastre positive  
(griglie di Pb/Sb  
riempite con Pb  
spugnoso)  
**Catodo (+)**



Soluzione di  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 38%.

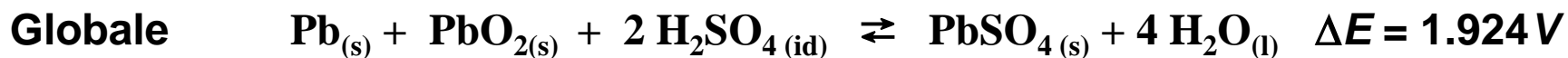
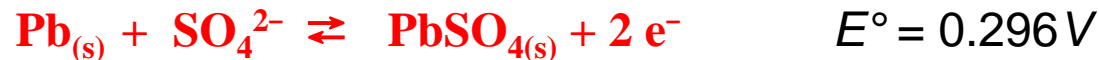
Piastre negative  
(griglie di Pb  
riempite con PbO<sub>2</sub>)  
**Anodo (-)**

Deposito di PbSO<sub>4</sub> microcristallino



$$K_{ps} = 1.6 \times 10^{-8}$$

**Anodo (-)**



**PILA**



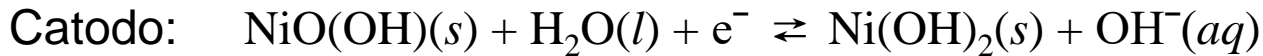
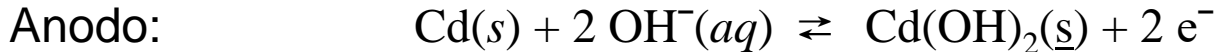
**ACCUMULATORE**





## Altri Accumulatori

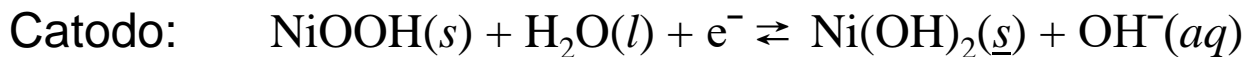
### Accumulatore Nichel/Cadmio, $\Delta E = 1.25 \text{ V}$



$\text{NiO}(\text{OH})(s)$  viene supportato su Ni metallico



### Batteria a Ni-idruro metallico, $\Delta E = 1.25 \text{ V}$

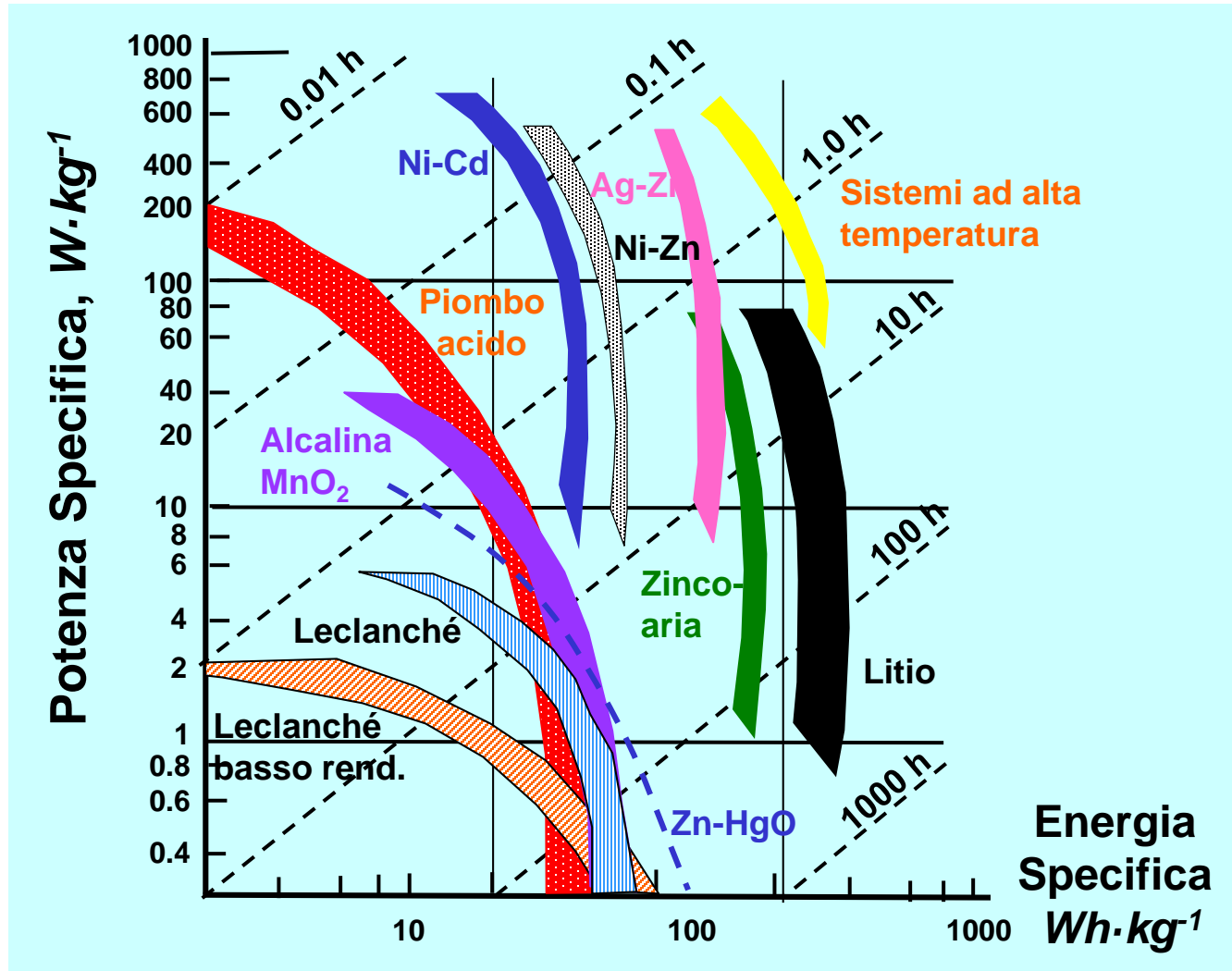


### Batterie al Litio, $\Delta E = 3.0-3.6 \text{ V}$





# Prestazioni delle Batterie





# Elettrodialisi

