

2 ELETTROCHIMICA E TECNOLOGIE ELETTROCHIMICHE

2.1 CONDUTTORI ELETTROLITICI

2.1.1 Generalità. Si dice *ione* ogni specie chimica J originata per aggiunta o sottrazione di elettroni ad atomi, radicali o molecole (i quali risultano così modificati anche chimicamente). Le particelle di J sono dotate di una carica elettrica q_J , sempre esprimibile come multiplo, secondo un numero algebrico z_J (*valenza polare* di J), del valore assoluto $|q_e|$ della carica (negativa) ($|q_e| = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C) dell'elettrone: $q_J = z_J |q_e|$. Gli ioni dotati di carica negativa ($z_J < 0$) si dicono *anioni*, quelli dotati di carica positiva ($z_J > 0$) *cationi*.

La *massa equivalente* di uno ione J di *massa molare* M_J (g/mole) e di valenza polare z_J è il rapporto: $e_{Jch} = M_J / |z_J| = N_A m_J / |z_J|$ (g/equiv), ove N_A è il numero di Avogadro ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$) ed m_J è la massa (in g) di una particella di J. La *carica equivalente* di un qualsiasi ione J è il valore assoluto della carica posseduta dall'equivalente di J: $F = N_A |q_J| / |z_J| = N_A |q_e| = 96\,487$ C/equiv = 26,8 Ah/equiv = 1 faraday (*costante di Faraday*). L'*equivalente elettrochimico* di uno ione J è la massa in g alla quale è associata la carica di 1 C: $e_{Jech} = e_{Jch} / 96\,487$ (g/C).

Gli ioni e gli elettroni costituiscono la classe di particelle dette *portatori di elettricità* (*di carica*). Si dice *conduttore* un mezzo nel quale siano disponibili portatori di carica suscettibili di migrare sotto l'azione di campi elettrici. A seconda che il trasporto di corrente possa ritenersi affidato a migrazione rispettivamente di elettroni, di ioni o di entrambi, si parla di conduttori: *elettronici*, *ionici* o *misti*. Nei paragrafi seguenti la corrente elettrica sarà sempre intesa come movimento di carica trasportata unicamente da portatori positivi (*carica convenzionale*).

I conduttori ionici condensati si dicono conduttori *elettrolitici* (o anche *di seconda specie*, in contrapposizione ai conduttori *di prima specie* o *elettronici* costituiti da metalli e semiconduttori). I conduttori elettrolitici comprendono le seguenti classi di sostanze: a) solidi ionici (ad es. alogenuri d'argento); b) sali fusi, puri o in miscela; c) alcune sostanze liquide a temperatura ambiente, ad es. l'acqua; d) le cosiddette *soluzioni elettrolitiche*, cioè soluzioni

Tabella 1. Conducibilità elettrica di alcuni solidi ionici.

Solido	T_f temp. fus. (°C)	Ione mobile	T (°C)	k ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Zirconia stabilizzata (ZrO ₂ + CaO)	2200	O ²⁻	600 ÷ 1000	$\approx 10^{-4} \div 10^{-2}$
α -Li ₂ SO ₄	860	Li ⁺	> 575	≈ 1
β -allumina sodica (Na ₂ O · 11Al ₂ O ₃)	2000	Na ⁺	> 250	$\approx 10^{-1}$
PbCl ₂	500	Cl ⁻	> 400	$\approx 10^{-2}$
α -AgI	555	Ag ⁺	> 150	≈ 1
RbAg ₄ I ₅	228	Ag ⁺	25	$\approx 10^{-1}$

Tabella 3. Conducibilità elettrica dell'acqua.

Tipo di acqua	T (°C)	k ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Acqua di conducibilità	0	$0,01 \cdot 10^{-6}$
	18	$0,04 \cdot 10^{-6}$
	25	$0,06 \cdot 10^{-6}$
	50	$0,17 \cdot 10^{-6}$
	20	$\approx 10^{-6}$
Acqua distill. di laboratorio	20	$\approx 10^{-6}$
Acqua distill. commerciale	20	$\approx 10^{-5}$
Acqua piovana	20	$\approx 5 \cdot 10^{-5}$
Acqua di lago o di fiume	20	$\approx 10^{-4}$
Acqua di mare	20	$10^{-2} \div 10^{-1}$
Acqua calcarea	20	$\approx 10^{-3}$

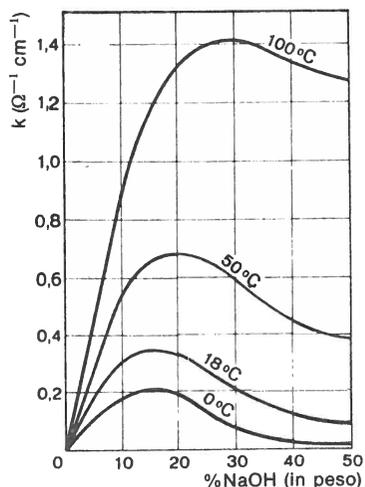


Fig. 2. Conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di NaOH, in funzione della concentrazione e della temperatura.

trasporto della corrente elettrica *cumulativa* di tutti gli ioni presenti (rispettivamente con riferimento all'unità di volume di soluzione elettrolitica, o alla massa di un equivalente di elettrolita disciolto), la mobilità rappresenta una proprietà di trasporto *assoluta* del singolo ione; il numero di trasporto rappresenta una proprietà di trasporto *relativa* di uno ione rispetto agli altri ioni presenti.

Tabella 4. Conducibilità elettrica di alcune soluzioni elettrolitiche acquose a 18 °C.

Elettrolita	Concentraz. (% in peso)	k ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Elettrolita	Concentraz. (% in peso)	k ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
CuSO ₄	2,5	0,0109	Na ₂ CO ₃	5	0,0451
	5	0,0189		10	0,0705
	10	0,0320		15	0,0836
	15	0,0421			
	17,5	0,0458			
NaCl	5	0,0672	KOH	4,2	0,1464
	10	0,1211		8,4	0,2723
	15	0,1642		16,8	0,4558
	20	0,1957		25,2	0,5403
	25	0,2135		33,6	0,5221
	26,4	0,2156		42,0	0,4212

Tabella 5. Dati comparativi di conducibilità elettrica per alcuni conduttori di prima e seconda specie.

Conduttore (di prima specie)	T (°C)	k ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Conduttore (di seconda specie)	T (°C)	k ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Rame	20	597 000	NaCl solido	800	0,0012
Alluminio	20	376 700	NaCl fuso	900	3,91
Ferro	20	103 000	NaCl aq. sat.	20	0,22
Titanio	20	18 200	NaCl in metanolo		
Mercurio	0	10 630	0,01 M	25	0,000771
Grafite	20	1 100	HCl aq. 1 M	25	0,3323
Carbone (di coke di petrolio)	20	170	HCl liq. anidro	< -85	0
RuO ₂	20	28 500	CH ₃ COOH aq. 1 M	18	0,00132
PbO ₂	20	25 000	Membrana cationica tipo Nafion	25	$\geq 0,05$
			H ₂ O di conducibilità	18	0,00000004

Tabella 6. Mobilità di alcuni ioni in soluzione acquosa a diluizione infinita, a 25 °C.

Ione	$u_+ \cdot 10^4 \left(\frac{\text{cm/s}}{\text{V/cm}} \right)$	Ione	$u_- \cdot 10^4 \left(\frac{\text{cm/s}}{\text{V/cm}} \right)$
H ⁺	36,25	OH ⁻	20,48
Na ⁺	5,19	Cl ⁻	7,91
K ⁺	7,62	Br ⁻	8,11
NH ₄ ⁺	7,61	I ⁻	7,96
Ag ⁺	6,42	NO ₃ ⁻	7,40
Mg ²⁺	5,50	ClO ₄ ⁻	7,05
Ca ²⁺	6,17	HCO ₃ ⁻	4,61
Cu ²⁺	5,60	CH ₃ COO ⁻	4,24
Zn ²⁺	5,49	SO ₄ ²⁻	8,29

2.2 SISTEMI ELETTROCHIMICI

2.2.1 Definizioni. Si dice *elettrodo* un conduttore di tipo elettronico, in particolare metallico, che scambia corrente con un conduttore elettrolitico. Si dice *anodo* un elettrodo dal quale la corrente fluisce verso il conduttore elettrolitico; *catodo* un elettrodo entro il quale fluisce corrente proveniente dal conduttore elettrolitico. Si dice *sistema galvanico* una succes-

sione di conduttori di tipo metallico e di tipo elettrolitico, a due a due a contatto elettrico fra loro. In particolare, si dice *catena galvanica* un sistema galvanico bielettrodico, avente agli estremi due conduttori di tipo metallico; e la catena si dice *completa* se gli estremi stessi (*poli* o *morsetti* della catena) sono di identica natura chimico-fisica. In una catena galvanica completa il *polo positivo* (cioè quello a potenziale elettrico più elevato) è collegato metallicamente all'elettrodo, il quale funge: *a*) da *anodo*, quando il senso di circolazione della corrente è imposto da una sorgente esterna, cioè quando la catena funziona da ricevitore di lavoro elettrico e la corrente entra nella catena dal polo stesso; *b*) da *catodo*, quando la catena funziona da generatore e la corrente esce dalla catena attraverso il polo stesso.

Lo scambio ad una superficie elettrodica di cariche elettriche tra il conduttore metallico e quello elettrolitico implica la formazione o conversione di specie ioniche del conduttore elettrolitico, con consumo o liberazione di elettroni del conduttore metallico. La modificazione chimica che corrisponde allo scambio di cariche alla superficie elettrodica ha quindi il carattere di una reazione (*reazione elettrodica*), nella quale gli elettroni dell'elettrodo compaiono come specie reagenti e formate. Nel primo caso si tratta di una reazione di *riduzione elettrolitica*, in cui specie reagenti del conduttore elettrolitico fungono da accettori di elettroni, passando ad uno stato di ossidazione inferiore. Tale reazione ha il carattere di *reazione catodica*. Nel secondo caso, invece, si tratta di una reazione di *ossidazione elettrolitica*, in cui specie costituenti del conduttore metallico passano allo stato di combinazione, oppure specie costituenti del conduttore elettrolitico passano ad uno stato di ossidazione superiore, rendendosi così disponibili elettroni nell'elettrodo. Tale reazione ha il carattere di *reazione anodica*. Si dice *equivalenza* di una reazione elettrodica il coefficiente stechiometrico, preso in valore assoluto, degli elettroni nella reazione stessa.

2.2.2 Aspetti stechiometrici dei processi elettrochimici. Gli aspetti stechiometrici dei processi elettrodici sono espressi dalle *leggi di Faraday*. Le masse di una specie Y formate o convertite in un processo elettrodico (supposto l'unico svolgentsi alla superficie elettrodica) dalla circolazione di una carica q sono date dalla relazione:

$$\Delta m_Y = e_{Y\text{ech}} \cdot q = \frac{e_{Y\text{ch}}}{F} q$$

Se la specie Y partecipante al processo elettrodico è uno ione J, che nel processo stesso sia formato a partire da una specie neutra oppure sia convertito in una specie neutra, gli equivalenti chimico ed elettrochimico di J sono quelli definiti in I-2.1: $M_J/|z_J|$ ed $M_J/F|z_J|$.

Nel caso, invece, di parziale ossidazione o riduzione di J nel processo elettrodico, con variazione $|\Delta z_J|$ di valenza polare, il significato di equivalente chimico ed elettrochimico di J, rispetto al processo elettrodico considerato, può essere attribuito rispettivamente a: $M_J/|\Delta z_J|$ e $M_J/F|\Delta z_J|$.

In generale, per una specie Y partecipante con coefficiente stechiometrico ν_Y ad un processo elettrodico, al quale l'elettrone partecipi con coefficiente stechiometrico ν_e , gli equivalenti chimico ed elettrochimico, rispetto al processo elettrodico considerato, sono definiti rispettivamente come:

$$e_{Y\text{ch}} = M_Y \left| \frac{\nu_Y}{\nu_e} \right| \quad e_{Y\text{ech}} = \frac{M_Y}{F} \left| \frac{\nu_Y}{\nu_e} \right|$$

essendo, al solito, M_Y la massa molare di Y. (Per i calcoli numerici sono utili i dati di tabella 7).

Si dicono *reazioni elettrodiche concorrenti* le reazioni che possono prodursi simultaneamente ad uno stesso elettrodo, ripartendosi fra loro la carica q scambiata in un determinato verso, in un certo intervallo di tempo, alla superficie elettrodica. Sarà ovviamente: $q = \sum_i q_i$,

Tabella 7. Equivalenti elettrochimici dei principali elementi.

Elemento	Simbolo	Massa atomica	Valenza o salto di valenza	mg/C	C/mg	g/Ah	Ah/g
Alluminio	Al	26,98	3	0,09319	10,73017	0,33557	2,97999
Antimonio	Sb	121,76	5	0,25235	3,96272	0,90847	1,10075
			3	0,42059	2,37763	1,51411	0,66045
			2	0,63088	1,58509	2,27117	0,44030
Argento	Ag	107,880	1	1,11793	0,89451	4,02454	0,24848
Arsenico	As	74,91	5	0,15254	6,44106	0,55891	1,78918
			3	0,25876	3,86464	0,93152	1,07351
			2	0,38813	2,57642	1,39729	0,71567
Azoto	N	14,008	5	0,029032	34,44446	0,10452	9,56795
			4	0,036290	27,55568	0,13064	7,65436
			3	0,048387	20,66676	0,17419	5,74077
			2	0,072580	13,77784	0,26129	3,82718
			1	0,14516	6,88892	0,52258	1,91359
Bario	Ba	137,36	2	0,71171	1,40507	2,56216	0,39030
Berillio	Be	9,013	2	0,04670	21,41351	0,16815	5,94697
Bismuto	Bi	209,00	5	0,43316	2,30861	1,55938	0,64128
			3	0,72193	1,38517	2,59896	0,38477
			2	1,08290	0,92345	3,89845	0,25651
Boro	B	10,82	5	0,02242	44,59337	0,08073	12,38704
			3	0,03737	26,75602	0,13455	7,43223
			2	0,05606	17,83735	0,20182	4,95482
Bromo	Br	79,916	7	0,11831	8,45263	0,42590	2,34795
			6	0,13802	7,24511	0,49689	2,01252
			5	0,16563	6,03759	0,59626	1,67708
			4	0,20704	4,83007	0,74533	1,34169
			3	0,27605	3,62255	0,99377	1,00626
Cadmio	Cd	112,41	2	0,41407	2,41504	1,49066	0,67084
			1	0,82815	1,20752	2,98132	0,33542
			2	0,58244	1,71693	2,09677	0,47692
Calcio	Ca	40,08	2	0,20767	4,81537	0,74761	1,33760
Carbonio	C	12,011	4	0,03112	32,13721	0,11204	8,92515
			2	0,06223	16,06860	0,22409	4,46258
Cerio	Ce	140,13	4	0,36303	2,75459	1,30691	0,76516
			3	0,48404	2,06594	1,74255	0,57387
			1	1,45212	0,68865	5,22765	0,19129
Cesio	Cs	132,91	1	1,37731	0,72606	4,95830	0,20168
Cloro	Cl	35,457	7	0,052489	19,05124	0,18896	5,29201
			6	0,061238	16,32964	0,22046	4,53601
			5	0,073486	13,60803	0,26455	3,78001
			4	0,091858	10,88642	0,33069	3,02401
			3	0,12248	8,16482	0,44092	2,26801
			2	0,18372	5,44321	0,66137	1,51200
			1	0,36743	2,72161	1,32275	0,75600

(segue)

(seguito tabella 7)

Elemento	Simbolo	Massa atomica	Valenza o salto di valenza	mg/C	C/mg	g/Ah	Ah/g
Cobalto	Co	58,94	3	0,20359	4,91177	0,73287	1,36450
			2	0,30539	3,27452	1,09931	0,90966
			1	0,61078	1,63726	2,19861	0,45483
Cromo	Cr	52,01	6	0,08983	10,13247	0,32338	3,09235
			4	0,13474	7,42165	0,48507	2,06157
			3	0,17965	5,56624	0,64676	1,54618
			2	0,26948	3,71082	0,97013	1,03078
Ferro	Fe	55,85	1	0,53896	1,85541	1,94027	0,51539
			3	0,19292	5,18353	0,69465	1,43957
			2	0,28938	3,45568	1,04198	0,95971
Fluoro	F	19,00	1	0,57876	1,72784	2,08395	0,47986
			1	0,19689	5,07895	0,70881	1,41082
			5	0,06420	15,57708	0,23116	4,32610
Fosforo	P	30,975	3	0,10699	9,34625	0,38526	2,59564
			2	0,16047	6,23083	0,57789	1,73043
			3	0,24083	4,15232	0,86698	1,15342
Gallio	Ga	69,72	2	0,36124	2,76822	1,30048	0,76895
			1	0,72249	1,38411	2,60095	0,38447
Germanio	Ge	72,60	4	0,18808	5,31680	0,67710	1,47689
			2	0,37617	2,65840	1,35420	0,73845
Idrogeno	H	1,0080	1	0,01045	95,73413	0,03761	26,58730
Indio	In	114,82	3	0,39316	2,52134	1,42811	0,70023
Iodio	I	126,91	7	0,18788	5,32267	0,67649	1,47821
			6	0,21919	4,56229	0,78924	1,26704
			5	0,26303	3,80191	0,94709	1,05665
			4	0,32878	3,04153	1,18386	0,84469
			3	0,43838	2,28114	1,57848	0,63352
			2	0,65756	1,52076	2,36772	0,42235
Iridio	Ir	192,2	1	1,31513	0,76038	4,73545	0,21117
			4	0,49793	2,00832	1,79291	0,55775
			3	0,66390	1,50624	2,39055	0,41831
			1	1,99171	0,50208	7,17164	0,13944
Litio	Li	6,940	1	0,07192	13,90490	0,25890	3,86247
Magnesio	Mg	24,32	2	0,12601	7,93586	0,45364	2,20440
Manganese	Mn	54,94	7	0,08133	12,29523	0,29286	3,41463
			6	0,09489	10,53877	0,34167	2,92683
			5	0,11387	8,78231	0,41000	2,43902
			4	0,14233	7,02585	0,51250	1,95122
			3	0,18978	5,26938	0,68333	1,46341
			2	0,28466	3,51292	1,02500	0,97561
Mercurio	Hg	200,61	1	0,56933	1,75646	2,05000	0,48780
			2	1,03943	0,96207	3,74195	0,26724
			1	2,07886	0,48103	7,48390	0,13362

(segue)

(seguito tabella 7)

Elemento	Simbolo	Massa atomica	Valenza o salto di valenza	mg/C	C/mg	g/Ah	Ah/g
Molibdeno	Mo	95,95	6	0,16572	6,03439	0,59658	1,67622
			5	0,19886	5,02866	0,71590	1,39685
			4	0,24858	4,02293	0,89487	1,11748
			3	0,33143	3,01720	1,19316	0,83811
Nichel	Ni	58,71	2	0,49715	2,01146	1,78974	0,55874
			1	0,99430	1,00573	3,57948	0,27937
			3	0,20280	4,93102	0,73022	1,36944
			2	0,30420	3,28734	1,09534	0,91296
Niobio	Nb	92,91	1	0,60839	1,64367	2,19067	0,45648
			5	0,19256	5,19320	0,69321	1,44255
			4	0,24070	4,15456	0,86652	1,15404
Oro	Au	197,0	3	0,32093	3,11592	1,14702	0,86553
			2	0,48140	2,07728	1,73304	0,57702
			1	0,96280	1,03864	3,46607	0,28851
Ossigeno	O	16,0000	2	0,68048	1,46954	2,45025	0,40812
			1	1,02073	0,97970	3,67537	0,27208
Palladio	Pd	106,4	2	2,04145	0,48985	7,35075	0,13604
			4	0,082902	12,06250	0,29845	3,35069
			3	0,27565	3,62782	0,99254	1,00752
Piombo	Pb	207,21	4	0,36753	2,72086	1,32338	0,75564
			2	0,55130	1,81391	1,98507	0,50376
			1	1,10259	0,90695	3,97015	0,25188
Platino	Pt	195,09	4	0,53681	1,86284	1,93253	0,51746
			2	1,07363	0,93142	3,86506	0,25873
Potassio	K	39,100	1	2,14725	0,46571	7,73011	0,12936
			4	0,50541	1,97857	1,81987	0,54949
Rame	Cu	63,54	2	1,01083	0,98929	3,63974	0,27474
			1	0,40518	2,46803	1,45896	0,68542
Rodio	Rh	102,91	2	0,32922	3,03746	1,18545	0,84356
			1	0,65845	1,51873	2,37090	0,42178
			4	0,26661	3,75085	0,95978	1,04190
Rubidio	Rb	85,48	3	0,35547	2,81314	1,27971	0,78143
			2	0,53321	1,87543	1,91956	0,52095
			1	1,06642	0,93771	3,83913	0,26048
			1	0,88580	1,12892	3,18889	0,31359
Rutenio	Ru	101,1	8	0,13096	7,63600	0,47159	2,12067
			6	0,17461	5,72700	0,62873	1,59050
			5	0,20953	4,76261	0,75448	1,32542
			4	0,26192	3,81800	0,94310	1,06034
			3	0,34922	2,86350	1,25746	0,79525
Selenio	Se	78,96	2	0,52383	1,90901	1,88619	0,53017
			1	1,04767	0,95450	3,77239	0,26508
			6	0,13637	7,33283	0,49094	2,03690
			4	0,20456	4,88855	0,73641	1,35793
2	0,40912	2,44428	1,47283	0,67897			

(segue)

(seguito tabella 7)

Elemento	Simbolo	Massa atomica	Valenza o salto di valenza	mg/C	C/mg	g/Ah	Ah/g
Silicio	Si	28,09	4	0,07277	12,74155	0,26203	3,81630
Sodio	Na	22,991	1	0,23825	4,19729	0,85787	1,16567
Stagno	Sn	118,70	4	0,30751	3,25190	1,10705	0,90330
			2	0,61503	1,62595	2,21409	0,45165
Stronzio	Sr	87,63	2	0,45404	2,20244	1,63455	0,61179
Tallio	Tl	204,39	3	0,70601	1,41641	2,54164	0,39345
			1	2,11803	0,47214	7,62491	0,13115
Tantalio	Ta	180,95	5	0,37503	2,66648	1,35037	0,74054
			4	0,46878	2,13319	1,68797	0,59243
			3	0,62504	1,59989	2,25062	0,44432
			2	0,93756	1,06659	3,37593	0,29621
			1	1,87513	0,53330	6,75187	0,14811
Titanio	Ti	47,90	4	0,12409	8,05846	0,44674	2,23846
			3	0,16546	6,04384	0,59565	1,67884
			1	0,49637	2,01461	1,78694	0,55961
Torio	Th	232,05	4	0,60117	1,66343	2,16465	0,46197
Tungsteno	W	183,86	6	0,31755	3,14914	1,14341	0,87458
			5	0,38106	2,62428	1,37209	0,72882
			4	0,47632	2,09942	1,71511	0,58305
			3	0,63509	1,57457	2,28682	0,43729
			2	0,95264	1,04971	3,43022	0,29153
			1	1,90528	0,52486	6,86045	0,14576
Uranio	U	238,07	6	0,41117	2,43206	1,48023	0,67557
			5	0,49341	2,02671	1,77627	0,56298
			4	0,61676	1,62137	2,22034	0,45038
			3	0,82235	1,21603	2,96046	0,33779
			2	1,23352	0,81069	4,44068	0,22519
			1	2,46705	0,40534	8,88137	0,11260
Vanadio	V	50,95	5	0,10560	9,47007	0,38015	2,63057
			4	0,13199	7,57606	0,47518	2,10446
			3	0,17599	5,68204	0,63358	1,57834
			2	0,26399	3,78803	0,95036	1,05223
			1	0,52798	1,89401	1,90073	0,52611
Zinco	Zn	65,38	2	0,33876	2,95197	1,21952	0,81999
Zirconio	Zr	91,22	4	0,23632	4,23153	0,85076	1,17542
Zolfo	S	32,066	7	0,04747	21,06593	0,17093	5,85043
			6	0,05538	18,05651	0,19942	5,01466
			5	0,06646	15,04709	0,23930	4,17888
			4	0,08307	12,03767	0,29912	3,34310
			3	0,11076	9,02825	0,39883	2,50733
			2	0,16615	6,01884	0,59825	1,67155
			1	0,33229	3,00942	1,19649	0,83578

essendo q_r la carica inerente alla generica reazione concorrente r . $\epsilon_r = q_r/q$, si dice *rendimento di corrente* inerente alla reazione r , nell'intervallo di tempo considerato.

Si dice *reazione di catena* la reazione che esprime le modificazioni chimiche che si producono quando circola corrente in una catena galvanica. Essa si può ritenere risultante: a) delle reazioni elettrodiche che si producono all'anodo e al catodo; b) di reazioni che si producono in seno al conduttore elettrolitico; c) di processi di trasferimento di materia tra le varie regioni del conduttore elettrolitico.

Se si considera la circolazione nella catena di correnti continue, poiché le modificazioni chimiche che ne conseguono non alterano lo stato elettrico dell'insieme, e sono quindi completamente descrivibili con un'equazione di reazione in termini di sole specie neutre, le equazioni delle reazioni elettrodiche vanno scritte in modo che le rispettive equivalenze assumano valori uguali. Tale valore comune z si dice *equivalenza della reazione di catena*. Dopo di che, prescindendo dai processi del tipo c), l'equazione della reazione di catena si ottiene semplicemente per somma membro a membro delle equazioni delle reazioni elettrodiche e di reazioni di associazione ionica.

2.2.3 Effetti termodinamici dei processi elettrochimici. In una condizione di equilibrio, spesso realizzabile in assenza di circolazione di corrente (e detta *condizione di equilibrio elettrochimico*), la tensione ai morsetti M ed N di una catena galvanica completa, omoterma e omobara, è esprimibile come: $E_{eq}^{MN} = \Delta G^{MN}/zF = -\epsilon^{MN}$, essendo: ΔG^{MN} l'effetto di entalpia libera della reazione di catena, per il suo senso di decorrenza corrispondente alla circolazione di corrente, entro la catena, da M a N (effetto il cui valore, cambiato di segno, indica la disponibilità di lavoro chimico tendente a provocare, nel senso considerato, la reazione stessa come processo spontaneo); ed ϵ^{MN} la *forza elettromotrice (f.e.m.)* da M a N propria della catena. La relazione precedente esprime quindi il bilanciarsi, in condizioni di equilibrio elettrochimico, delle azioni elettriche e di quelle chimiche, tendenti a far circolare le cariche, entro la catena, da M a N.

La tensione di equilibrio E_{eq}^{MN} è assunta positiva quando M è il morsetto positivo della catena.

Risulta inoltre, per il coefficiente di temperatura della tensione di equilibrio:

$$\left(\frac{dE_{eq}^{MN}}{dT}\right) = -\frac{\Delta S^{MN}}{zF}$$

essendo ΔS^{MN} l'effetto entropico della reazione di catena.

La valutazione concreta degli effetti termodinamici della reazione di catena, in particolare dell'effetto di entalpia libera ΔG^{MN} , implica, come è noto dalla termodinamica chimica, oltre che la conoscenza della configurazione chimica del sistema sede della reazione, anche quella dei livelli termodinamici delle specie Y interessate alla reazione stessa, nelle loro condizioni di partecipazione. Tali livelli termodinamici sono esprimibili mediante le *attività* delle specie, in termini della loro concentrazione e di un opportuno coefficiente correttivo, che mette in conto gli effetti ambientali, detto *coefficiente di attività* (tendente al valore uno in particolari casi di comportamento ideale).

Consideriamo la seguente catena galvanica completa: $M/\epsilon_M/\epsilon_H/Pt, H_2/M$, ottenuta accoppiando un sistema elettrodico costituito da un metallo M a contatto con una soluzione acquosa ϵ_M di un suo sale, con un sistema elettrodico di riferimento costituito da un opportuno metallo, ad es. platino opportunamente trattato, saturato da un'atmosfera di idrogeno, a contatto con una soluzione acquosa ϵ_H di un acido. I processi elettrodici in questa catena corrispondono: allo scambio del catione metallico fra M ed ϵ_M nel sistema elettrodico M/ϵ_M , e alla ionizzazione o scarica di idrogeno nel sistema elettrodico $Pt, H_2/\epsilon_H$. Facendo riferimento a soluzioni ϵ_M ed ϵ_H di composizione definita, corrispondente a valori unitari delle at-

Tabella 8. Serie delle tensioni elettrochimiche. Soluzioni acquose acide.

Reazione elettrochimica	E_{st}^{MH} (V)	Reazione elettrochimica	E_{st}^{MH} (V)
Li = Li ⁺ + e ⁻	-3,045	Sn ²⁺ = Sn ⁴⁺ + 2e ⁻	+ 0,15
K = K ⁺ + e ⁻	-2,925	Cu ⁺ = Cu ²⁺ + e ⁻	+ 0,153
Rb = Rb ⁺ + e ⁻	-2,925	Ag + Cl ⁻ = AgCl + e ⁻	+ 0,2222
Cs = Cs ⁺ + e ⁻	-2,923	2Hg + 2Cl ⁻ = Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻	+ 0,2676
Ba = Ba ²⁺ + 2e ⁻	-2,906	Cu = Cu ²⁺ + 2e ⁻	+ 0,337
Sr = Sr ²⁺ + 2e ⁻	-2,888	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ = Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ⁻	+ 0,36
Ca = Ca ²⁺ + 2e ⁻	-2,866	Cu = Cu ⁺ + e ⁻	+ 0,521
Na = Na ⁺ + e ⁻	-2,714	2I ⁻ = I ₂ (c) + 2e ⁻	+ 0,5355
Ce = Ce ³⁺ + 3e ⁻	-2,483	CH ₄ (g) + H ₂ O = CH ₃ OH(aq) + + 2H ⁺ + 2e ⁻	+ 0,588
Mg = Mg ²⁺ + 2e ⁻	-2,363	2Hg + SO ₄ ²⁻ = Hg ₂ SO ₄ + 2e ⁻	+ 0,6151
Th = Th ⁴⁺ + 4e ⁻	-1,899	H ₂ O ₂ (aq) = O ₂ (g) + 2H ⁺ + 2e ⁻	+ 0,6824
Be = Be ²⁺ + 2e ⁻	-1,847	Fe ²⁺ = Fe ³⁺ + e ⁻	+ 0,771
U = U ³⁺ + 3e ⁻	-1,789	2Hg = Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻	+ 0,788
Al = Al ³⁺ + 3e ⁻	-1,662	Ag = Ag ⁺ + e ⁻	+ 0,7991
Ti = Ti ²⁺ + 2e ⁻	-1,628	Rh = Rh ³⁺ + 3e ⁻	+ 0,80
Zr = Zr ⁴⁺ + 4e ⁻	-1,529	Pd = Pd ²⁺ + 2e ⁻	+ 0,987
V = V ²⁺ + 2e ⁻	-1,186	2Br ⁻ = Br ₂ (l) + 2e ⁻	+ 1,0652
Mn = Mn ²⁺ + 2e ⁻	-1,180	ClO ₃ ⁻ + H ₂ O = ClO ₄ ⁻ + + 2H ⁺ + 2e ⁻	+ 1,19
Nb = Nb ⁵⁺ + 5e ⁻	-1,099	Pt = Pt ²⁺ + 2e ⁻	+ 1,2
Zn = Zn ²⁺ + 2e ⁻	-0,7628	2H ₂ O(l) = O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻	+ 1,229
Cr = Cr ³⁺ + 3e ⁻	-0,744	Mn ²⁺ + 2H ₂ O = MnO ₂ + + 4H ⁺ + 2e ⁻	+ 1,23
U ³⁺ = U ⁴⁺ + e ⁻	-0,607	Tl ⁺ = Tl ³⁺ + 2e ⁻	+ 1,25
Tl + Cl ⁻ = TlCl + e ⁻	-0,5568	2Cr ³⁺ + 7H ₂ O = Cr ₂ O ₇ ²⁻ + + 14H ⁺ + 6e ⁻	+ 1,33
Ga = Ga ³⁺ + 3e ⁻	-0,529	2Cl ⁻ = Cl ₂ + 2e ⁻	+ 1,3595
Fe = Fe ²⁺ + 2e ⁻	-0,4402	Pb ²⁺ + 2H ₂ O = PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻	+ 1,455
Cr ²⁺ = Cr ³⁺ + e ⁻	-0,408	Au = Au ³⁺ + 3e ⁻	+ 1,498
Cd = Cd ²⁺ + 2e ⁻	-0,4029	Mn ²⁺ = Mn ³⁺ + e ⁻	+ 1,51
Ti ²⁺ = Ti ³⁺ + e ⁻	-0,369	Mn ²⁺ + 4H ₂ O = MnO ₄ ⁻ + + 8H ⁺ + 5e ⁻	+ 1,51
Pb + SO ₄ ²⁻ = PbSO ₄ + 2e ⁻	-0,3588	Ce ³⁺ = Ce ⁴⁺ + e ⁻	+ 1,61
In = In ³⁺ + 3e ⁻	-0,343	PbSO ₄ + 2H ₂ O = PbO ₂ + SO ₄ ²⁻ + + 4H ⁺ + 2e ⁻	+ 1,682
Tl = Tl ⁺ + e ⁻	-0,3363	Au = Au ⁺ + e ⁻	+ 1,691
Co = Co ²⁺ + 2e ⁻	-0,277	Co ²⁺ = Co ³⁺ + e ⁻	+ 1,808
V ²⁺ = V ³⁺ + e ⁻	-0,256	Ag ⁺ = Ag ²⁺ + e ⁻	+ 1,980
Ni = Ni ²⁺ + 2e ⁻	-0,250	2SO ₄ ²⁻ = S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻	+ 2,01
Mo = Mo ³⁺ + 3e ⁻	-0,20	2F ⁻ = F ₂ (g) + 2e ⁻	+ 2,87
HCOOH(aq) = CO ₂ (g) + + 2H ⁺ + 2e ⁻	-0,199		
Sn = Sn ²⁺ + 2e ⁻	-0,136		
Pb = Pb ²⁺ + 2e ⁻	-0,126		
H ₂ = 2H ⁺ + 2e ⁻	± 0,0000		
CH ₄ (g) = C(grafite) + 4H ⁺ + 4e ⁻	+ 0,1316		
Cu + Cl ⁻ = CuCl + e ⁻	+ 0,137		

tività del catione metallico e dell'idrogenione, e a pressione di idrogeno di 1 atm, la tensione di equilibrio E_{st}^{MH} ai morsetti M ed H (rispettivamente a contatto con M e con Pt) di questa catena, prende il nome di *tensione normale* dell'elettrodo M *relativa* all'elettrodo di riferimento considerato (elettrodo normale a idrogeno). (Si osservi che nella letteratura elettrochimica e corrosionistica è più usualmente impiegato il termine di *potenziale d'elettrodo* in luogo di quello qui adottato, tensione d'elettrodo rispetto a un dato elettrodo di riferimento, che peraltro si ritiene più appropriato.) E_{st}^{MH} è assunta positiva quando M sia il polo positivo della catena considerata, conformemente alla cosiddetta convenzione europea (secondo la

Tabella 9. Serie delle tensioni elettrochimiche. Soluzioni acquose alcaline.

Reazione elettrochimica	E_{st}^{MH} (V)	Reazione elettrochimica	E_{st}^{MH} (V)
Ca + 2OH ⁻ = Ca(OH) ₂ + 2e ⁻	-3,02	Fe(OH) ₂ + OH ⁻ = Fe(OH) ₃ + e ⁻	-0,56
Ba + 2OH ⁻ + 8H ₂ O = = Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O + 2e ⁻	-2,99	Pb + 3OH ⁻ = HPbO ₂ ⁻ + + H ₂ O + 2e ⁻	-0,540
Sr + 2OH ⁻ = Sr(OH) ₂ + 2e ⁻	-2,88	Pb + CO ₃ ²⁻ = PbCO ₃ + 2e ⁻	-0,509
Ce + 3OH ⁻ = Ce(OH) ₃ + 3e ⁻	-2,87	2Bi + 6OH ⁻ = Bi ₂ O ₃ + + 3H ₂ O + 6e ⁻	-0,46
Ba + 2OH ⁻ = Ba(OH) ₂ + 2e ⁻	-2,81	Ni + CO ₃ ²⁻ = NiCO ₃ + 2e ⁻	-0,45
Mg + 2OH ⁻ = Mg(OH) ₂ + 2e ⁻	-2,690	S ²⁻ = S + 2e ⁻	-0,447
Be + 2OH ⁻ = BeO + H ₂ O + 2e ⁻	-2,613	Cu + 2CN ⁻ = Cu(CN) ₂ ⁻ + e ⁻	-0,429
Th + 4OH ⁻ = Th(OH) ₄ + 4e ⁻	-2,48	2Cu + 2OH ⁻ = Cu ₂ O + + H ₂ O + 2e ⁻	-0,358
Al + 4OH ⁻ = H ₂ AlO ₃ ⁻ + + H ₂ O + 3e ⁻	-2,33	Tl + OH ⁻ = Tl(OH) + e ⁻	-0,343
Al + 3OH ⁻ = Al(OH) ₃ + 3e ⁻	-2,30	Ag + 2CN ⁻ = Ag(CN) ₂ ⁻ + e ⁻	-0,31
Cr + 3OH ⁻ = Cr(OH) ₃ + 3e ⁻	-1,48	Cu + CNS ⁻ = Cu(CNS) + e ⁻	-0,27
Zn + 2OH ⁻ = Zn(OH) ₂ + 2e ⁻	-1,245	Cr(OH) ₃ + 5OH ⁻ = CrO ₄ ²⁻ + + 4H ₂ O + 3e ⁻	-0,13
Zn + 4OH ⁻ = ZnO ₂ ²⁻ + + 2H ₂ O + 2e ⁻	-1,215	Cu + 2NH ₃ = Cu(NH ₃) ₂ ⁺ + e ⁻	-0,12
Zn + CO ₃ ²⁻ = ZnCO ₃ + 2e ⁻	-1,06	Cu ₂ O + 2OH ⁻ + H ₂ O = = 2Cu(OH) ₂ + 2e ⁻	-0,080
Fe + S ²⁻ = FeS + 2e ⁻	-0,95	TiOH + 2OH ⁻ = Ti(OH) ₃ + 2e ⁻	-0,05
Pb + S ²⁻ = PbS + 2e ⁻	-0,93	Mn(OH) ₂ + 2OH ⁻ = MnO ₂ + + 2H ₂ O + 2e ⁻	-0,05
Sn + 3OH ⁻ = HSnO ₂ ⁻ + + H ₂ O + 2e ⁻	-0,909	Hg + 2OH ⁻ = HgO + H ₂ O + 2e ⁻	+ 0,098
2Cu + S ²⁻ = Cu ₂ S + 2e ⁻	-0,89	PbO + 2OH ⁻ = PbO ₂ + + H ₂ O + 2e ⁻	+ 0,247
Fe + 2OH ⁻ = Fe(OH) ₂ + 2e ⁻	-0,877	2Ag + 2OH ⁻ = Ag ₂ O + H ₂ O + 2e ⁻	+ 0,345
Ni + S ²⁻ = NiS + 2e ⁻	-0,830	4OH ⁻ = O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻	+ 0,401
H ₂ + 2OH ⁻ = 2H ₂ O + 2e ⁻	-0,82806	2Ag + CO ₃ ²⁻ = Ag ₂ CO ₃ + 2e ⁻	+ 0,47
Cd + 2OH ⁻ = Cd(OH) ₂ + 2e ⁻	-0,809	Ni(OH) ₂ + 2OH ⁻ = NiO ₂ + + 2H ₂ O + 2e ⁻	+ 0,490
Fe + CO ₃ ²⁻ = FeCO ₃ + 2e ⁻	-0,756	MnO ₂ + 4OH ⁻ = MnO ₄ ²⁻ + + 2H ₂ O + 2e ⁻	+ 0,60
Cd + CO ₃ ²⁻ = CdCO ₃ + 2e ⁻	-0,74	O ₂ + 2OH ⁻ = O ₃ (g) + H ₂ O + 2e ⁻	+ 1,24
Co + 2OH ⁻ = Co(OH) ₂ + 2e ⁻	-0,73		
Ni + 2OH ⁻ = Ni(OH) ₂ + 2e ⁻	-0,72		
Hg + S ²⁻ = HgS + 2e ⁻	-0,69		
2Ag + S ²⁻ = Ag ₂ S + 2e ⁻	-0,66		
Co + CO ₃ ²⁻ = CoCO ₃ + 2e ⁻	-0,64		
Pb + 2OH ⁻ = PbO + H ₂ O + 2e ⁻	-0,580		

convenzione cosiddetta *americana*, peraltro desueta, si considerano, invece, le tensioni E_o^{HM} , assunte positive quando il polo positivo della catena sia H). Se la temperatura corrisponde a 25 °C, la tensione normale si dice *standard*: E_{st}^{MH} .

Tabella 10. Tensioni (a 25 °C) di alcuni elettrodi di riferimento, relative all'elettrodo normale a idrogeno.

Elettrodo di riferimento	E_{eq}^{MH} (V)
Hg, Hg ₂ Cl ₂ /KCl sat.	0,241
Hg, Hg ₂ Cl ₂ /KCl 1 M	0,280
Hg, Hg ₂ Cl ₂ /KCl 0,1 M	0,333
Hg, Hg ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄ sat.	0,642
Hg, Hg ₂ SO ₄ /H ₂ SO ₄ 0,5 M	0,680
Ag, AgCl/KCl sat.	0,197
Ag, AgCl/KCl 1 M	0,235
Ag, AgCl/KCl 0,1 M	0,288
Ag, AgCl/acqua di mare	=0,250
Cu/CuSO ₄ sat.	0,318 (=0,30)

qualunque, caratterizzata dal valore a_M dell'attività degli atomi di M nell'elettrodo, e da quello a_{Mz+} dell'attività degli ioni M^{z+} nella soluzione elettrolitica ϵ_M , la tensione relativa d'elettrodo risulta espressa dalla seguente *formula di Nernst* (o analoghe per sistemi elettrodi a scambi anionici o ad ossido-riduzione):

$$E_{eq}^{MH} = E_o^{MH} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Mz+}}{a_M}$$

essendo T la temperatura assoluta ed R la costante universale dei gas ($R=8,31$ J/mole °K; $2,3 RT/F=0,059$ V a 25 °C).

Scostamenti anche rilevanti dei valori di E_{eq}^{MH} da E_o^{MH} possono aversi quando, in presenza di opportuni anioni in ϵ_M , gli ioni M^{z+} formino con essi complessi ad elevata stabilità, o diano luogo a composti a bassissima solubilità, in relazione alla notevole depressione di a_{Mz+} in questi casi; oppure quando M sia allo stato di lega ($a_M < 1$).

Per le catene di combinazione di sistemi elettrodi qualsiasi: $M/\epsilon_M//\epsilon_N/N/M$, la tensione di equilibrio si può ricavare quale differenza tra i valori delle tensioni, relative ad uno stesso elettrodo di riferimento, in particolare all'elettrodo normale ad idrogeno, che competono ai sistemi elettrodi dai quali la catena di combinazione è formata: $E^{MN} = E_{eq}^{MH} - E_{eq}^{NH}$.

La conoscenza delle tensioni di equilibrio di catene galvaniche consente di formulare previsioni di tipo termodinamico sulla possibilità di svolgimento delle reazioni di catena, sia in presenza di scambi di lavoro elettrico con l'esterno, sia anche quando le reazioni stesse si producano quali reazioni spontanee in sistemi isolati.

In particolare, in assenza di sorgenti esterne di f.e.m., la serie delle tensioni elettrochimiche fornisce, nelle condizioni standard precisate, indicazioni sull'aggregabilità dei vari metalli in soluzioni acide, sulla possibilità di spostamento dei vari metalli dalle soluzioni dei loro sali ad opera di altri metalli, sul potere ossidante relativo delle varie miscele di ioni costituite dalle forme ossidate e ridotta di una stessa sostanza. Così i metalli meno nobili dell'idrogeno possono essere attaccati dalle soluzioni acide, con sviluppo di idrogeno; i metalli meno nobili possono spostare quelli più nobili dalle soluzioni dei loro sali; le coppie re-

La successione dei valori E_{st}^{MH} delle tensioni elettrodi standard dei vari elementi metallici, ordinate partendo dalle tensioni negative di valore assoluto più elevato, costituisce la cosiddetta *serie delle tensioni elettrochimiche*, nella quale gli elementi stessi si dicono ordinati in ordine di *nobiltà* crescente, ed in cui all'elettrodo normale ad idrogeno compete la funzione di zero convenzionale della scala.

In modo analogo (tabelle 8, 9 e 10), si possono considerare le tensioni standard relative d'elettrodo, anche con riferimento a sistemi elettrodi diversi da quelli M/ϵ_M a scambi di cationi metallici, precedentemente considerati; ad esempio, con riferimento a sistemi elettrodi a scambi anionici, o ad ossido-riduzione.

Passando, per il sistema elettrodo M/ϵ_M , dalle condizioni di riferimento precedentemente considerate ad una condizione

dox più nobili possono ridursi, ossidando quelle meno nobili. La presenza di sorgenti esterne di f.e.m. può peraltro imporre alle reazioni un senso di decorrenza opposto a quello spontaneo nel sistema isolato.

Indipendentemente dal senso degli scambi di lavoro elettrico (cioè dal funzionamento della catena come utilizzatore o invece come generatore), fra diversi processi elettrodi concorrenti risulta termodinamicamente favorito: all'anodo, il processo meno nobile (quello, cioè, al quale corrisponde la E_{eq}^{MH} algebricamente minore); al catodo, viceversa, il processo più nobile.

Nel caso di catene galvaniche ad elettrolita fuso non è in generale possibile istituire per i vari elementi metallici una serie di tensioni elettrodi, relative ad uno stesso elettrodo di riferimento, analoga alla serie delle tensioni elettrochimiche in soluzione acquosa. Si riportano solitamente le tensioni di decomposizione dei vari sali fusi (presi puri), pari alle tensioni di equilibrio di catene galvaniche nelle quali la reazione di catena corrisponda appunto alla decomposizione del sale stesso negli elementi costituenti, in condizioni di riferimento (tab. 11).

Tabella 11. Tensioni di decomposizione di alcuni sali fusi.

Sale	T (°C)	E_{dec} (V)	Sale	T (°C)	E_{dec} (V)
LiCl	800	3,46	MgI ₂	700	1,59
LiBr	800	2,93	CaCl ₂	800	3,32
NaCl	800	3,24	BaCl ₂	1000	3,41
NaBr	800	2,84	PbCl ₂	800	1,11
NaI	700	2,42	PbCl ₂	600	1,22
KCl	800	3,44	ZnCl ₂	400	1,66
KBr	800	2,99	FeCl ₂	1000	1,05
KI	800	2,52	NiCl ₂	1000	0,76
MgCl ₂	800	2,46	AgCl	1000	0,78

2.2.4 Cinetica dei fenomeni elettrochimici. Consideriamo la seguente catena galvanica completa: $M/\epsilon/N/M$, schematizzata in figura 3. La circolazione di corrente nel sistema considerato implica effetti dissipativi agli elettrodi e in seno ai conduttori, nonché modificazioni di configurazione chimica del conduttore elettrolitico, che si traducono in una variazione della tensione di catena rispetto al valore di equilibrio (fenomeni di *polarizzazione*). Questa variazione di tensione consiste in un aumento, in valore assoluto, della tensione stessa, nel caso

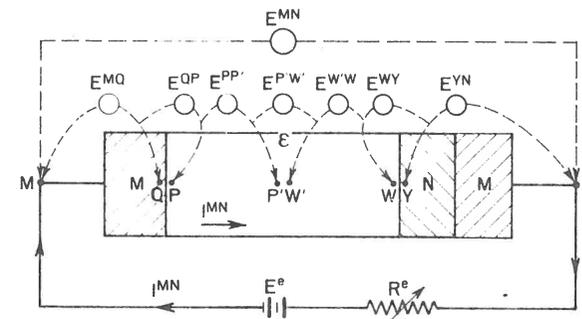


Fig. 3. Bilancio di tensioni in una catena galvanica percorsa da corrente e definizione operativa delle sovratensioni.

che la catena funzioni da utilizzatore; ed invece in una sua diminuzione, sempre in valore assoluto, nel caso che si tratti di un generatore.

Mediante l'inserzione, nel modo indicato nella medesima figura 3, di opportuni elettrodi di riferimento, è possibile stabilire come si ripartisce la variazione di tensione di catena dovuta al passaggio di corrente. Risulta:

$$E^{MN} = E^{MQ} + E^{QP} + E^{PP'} + E^{P'W'} - E^{WW'} - E^{YW} + E^{YN}.$$

Se la coppia di elettrodi di riferimento inseriti nei punti P e P' è di ugual natura dell'elettrodo M ed ha quindi in comune con esso il processo elettrodico, corrispondente ad esempio allo scambio di ioni M^{z+} (ed analogamente la coppia di elettrodi inseriti in W' e W è di ugual natura di N); se per tutti tali elettrodi di riferimento si suppongono realizzate condizioni di equilibrio per i processi che vi hanno sede; e se, inoltre, nei punti P' e W' la configurazione chimica non è modificata, rispetto a quella iniziale di ε , dalla circolazione di corrente, i vari termini sopra considerati assumono il seguente significato:

$E^{P'W'} = E_{eq}^{MN}$, tensione di equilibrio della catena;
 E^{MQ} ed E^{YN} , tensioni di caduta ohmica nei conduttori elettrodici;
 $E^{QP} \equiv \eta_M$ (ed analogamente E^{YW}), *sovratensione elettrodica*, rispetto al processo di scambio di ioni M^{z+} tra M ed ε (contrassegnata perciò con l'indice M apposto alla η);
 $E^{PP'} \equiv R^{PP'} \cdot I^{MN} + \eta_{conc}$ (ed analogamente $E^{WW'}$), tensione comprensiva: del termine di caduta ohmica nel tronco PP' di conduttore elettrolitico, e di un termine, detto di *sovratensione di concentrazione*, derivante dalla modificazione di configurazione chimica del tronco considerato, causata dalla circolazione di corrente. Il termine di sovratensione di concentrazione si ottiene interrompendo la circolazione di corrente nella catena e misurando $E^{PP'}$ immediatamente dopo l'interruzione stessa, quando cioè la tensione di caduta ohmica sia svanita e la configurazione chimica del tronco PP' sia ancora quella risultante dalla precedente circolazione di corrente. Tutti i termini di tensione parziale precedentemente introdotti sono, al pari della tensione di catena E^{MN} e dell'intensità di corrente circolante I^{MN} , grandezze algebriche, con convenzione di segno precisata dall'ordine di successione degli indici. Per quanto concerne in particolare la sovratensione elettrodica e quella di concentrazione, esse risultano: positive per condizioni di funzionamento anodico del sistema elettrodico cui si riferiscono, e viceversa negative per condizioni di funzionamento catodico.

2.2.5 Sovratensioni elettrodiche. Il termine di sovratensione elettrodica η_M , inerente allo scambio, fra un metallo M ed una soluzione ε di un suo sale, di ioni M^{z+} , dipende essenzialmente: dalla natura di M, dalla densità di corrente, dalla temperatura, dalla natura dell'anione. Circa l'influenza della natura di M, i metalli possono essere suddivisi nelle tre seguenti classi.

a) Metalli a bassa sovratensione, orientativamente minore di 10 mV, in valore assoluto, anche ad elevata densità di corrente, sia dal lato anodico, sia dal lato catodico. Questi metalli sono detti a comportamento *elettrochimico di tipo cinetico normale*, o brevemente *normali*. Alla classe dei metalli normali appartengono ad es.: Hg, Pb, Tl, Sn, Cd, Ag, Be, Al, Mg (metalli basso-fondenti).

b) Metalli ad elevata sovratensione, orientativamente maggiore di 100 mV, in valore assoluto, anche a bassa densità di corrente, sia dal lato anodico, sia dal lato catodico e, in un vasto campo di condizioni, anche in assenza di circolazione di corrente. Questi metalli si dicono affetti da *inerzia elettrochimica*, o brevemente *inerti*. Alla classe dei metalli inerti appartengono ad es.: i metalli della famiglia del Pt, Ni, Co, Fe, Ti, Cr, Zr, V, Mo, Nb, Mn (metalli di transizione, alto-fondenti) ed As.

c) Metalli a sovratensione intermedia (in valore assoluto orientativamente dell'ordine di 50 mV, o minore), detti a *comportamento elettrochimico intermedio*, o brevemente *intermedi*. A questa classe appartengono ad es.: Cu, Au, Sb, Zn, Bi.

In ogni caso le sovratensioni di scambio ionico sono (in valore assoluto) funzioni crescenti della densità di corrente (con legge che diventa logaritmica quando ci si allontana sufficientemente dalle condizioni di equilibrio), e funzioni decrescenti della temperatura. Anche per quanto concerne l'influenza degli anioni, è ancora possibile una loro suddivisione in due classi limiti, comprendenti rispettivamente gli anioni in presenza dei quali, a parità di altre condizioni, le sovratensioni di scambio ionico tendono (in valore assoluto) ad essere minime, o invece massime. Alla prima classe appartengono gli anioni: cloridrico, bromidrico, iodidrico; alla seconda classe l'anione perclorico e, soprattutto, gli anioni complessanti (cianidrico, ecc.), mentre un comportamento in genere intermedio presentano gli anioni: solforico, nitrico, fluoborico, solfammino, ecc.

Se il processo che ha luogo su M è quello di ionizzazione o scarica di idrogeno, si parla di *sovratensione di idrogeno* (e la si indica con η_H), ed analogamente per i processi di ossido-riduzione in genere. Anche queste sovratensioni dipendono dalla natura di M. In particolare, per quanto concerne la sovratensione di idrogeno, i metalli affetti da inerzia elettrochimica rispetto ai processi di scambio dei propri ioni sono, al contrario, caratterizzati da basse sovratensioni di idrogeno, e, viceversa, i metalli normali da sovratensioni di idrogeno elevate. In pratica, quindi, la sovratensione di idrogeno viene ad essere fortemente influenzata dalla purezza (anche solo superficiale) del metallo: ad es. si ha una sensibile diminuzione di η_H su Zn, Al, Pb, Hg in presenza di impurezze di Fe e simili, mentre un notevole aumento di η_H è prodotto dall'amalgamazione superficiale dello Zn. Simili a quelle riportate per η_M sono le leggi di dipendenza di η_H dalla densità di corrente e dalla temperatura. Infine, per quanto riguarda l'influenza di altri fattori, la sovratensione di idrogeno risulta molto sensibile alla presenza nella soluzione, anche in tracce, di sostanze tipo cianuri, solfuri, ammine aromatiche, ecc., che ne determinano forti aumenti.

Nelle catene galvaniche con elettrolita fuso, le sovratensioni di scambio (η_M) nei processi di dissoluzione (anodica) o di deposizione (catodica) di metalli sono generalmente trascurabili. L'assenza di effetti di sovratensione elettrodica in tali sistemi non è comunque generale.

Corrente di scambio. Le sovratensioni elettrodiche η_M , η_H , ecc. sopra considerate sono connesse con l'esistenza all'interfase M/ ε di una barriera energetica che si frappone allo svolgimento dell'atto di reazione elettrodica vero e proprio (trasferimento di carica tra elettrodo e soluzione), esigendo quindi l'attivazione delle specie reagenti. In questo senso si parla anche di *sovratensione di attivazione*, *sovratensione di barriera*, o *sovratensione di trasferimento di carica* all'interfase. Per sovratensioni di questo tipo la legge di dipendenza dalla densità di corrente (i), quando si sia sufficientemente lontano dall'equilibrio, è logaritmica:

$$|\eta| = b \log \frac{i}{i_0} \quad (\text{legge di Tafel})$$

Con riferimento a soluzioni acquose e a 25 °C, i valori del parametro b sono molto vicini (generalmente compresi tra 50 e 150 mV, spesso intorno a 120 mV) per i diversi metalli e i diversi processi elettrodici (scambio di cationi metallici, di idrogenioni, di anioni, processi di ossido-riduzione). Il parametro i_0 varia invece moltissimo, anche di parecchi ordini di grandezza (tabella 12), e può quindi essere sinteticamente assunto a caratterizzare il comportamento elettrochimico di tipo cinetico dei diversi metalli rispetto ai diversi processi elettrodici (ad elevati valori di i_0 corrispondendo bassi valori di sovratensione, e viceversa). i_0 è direttamente ottenibile per estrapolazione fino a sovratensione nulla (cioè alla condizione di equilibrio) della parte lineare delle curve η vs. $\log i$, e fisicamente corrisponde alla velocità con cui, in condizioni di equilibrio dinamico, il processo elettrodico si svolge, in forma bilanciata, nei due sensi opposti anodico e catodico. i_0 è quindi significativamente denominata densità di *corrente di scambio* (di ioni M^{z+} , H^+ , ecc.) all'equilibrio.

2.2.6 Sovratensioni di concentrazione. Il termine risultante di sovratensione di concentra-

Tabella 12. Densità di corrente di scambio per alcuni processi elettrochimici su vari metalli in soluzione acquosa, a 25 °C.

Metallo	Processo elettrochimico	Soluzione	i_0 (A/cm ²)	Metallo	Processo elettrochimico	Soluzione	i_0 (A/cm ²)	Metallo	Processo elettrochimico	Soluzione	i_0 (A/cm ²)
Ag	Ag ⁺ /Ag	Perclorica	1	Pd	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	1 · 10 ⁻³	Pt	H ₂ O/O ₂	H ₂ SO ₄	10 ⁻⁸ ÷ 10 ⁻¹¹
Hg	Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ (NO ₃) ₂ + HClO ₄	2 · 10 ⁻¹	Pt	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	8 · 10 ⁻⁴	Au	OH ⁻ /O ₂	NaOH	5 · 10 ⁻¹³
Bi	Bi ³⁺ /Bi	Cloridrica	3 · 10 ⁻²	Rh	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	2,5 · 10 ⁻⁴	Pt	OH ⁻ /O ₂	NaOH	4 · 10 ⁻¹³
Sn	Sn ²⁺ /Sn	Cloridrica	2 · 10 ⁻³	Ir	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	2 · 10 ⁻⁴	Rh	O ₂ /H ₂ O	HClO ₄	6 · 10 ⁻⁹
Tl	Tl ⁺ /Tl	Solforica	2 · 10 ⁻³	Ni	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	6 · 10 ⁻⁶	Pt	O ₂ /H ₂ O	HClO ₄	1 · 10 ⁻⁹
Tl	Tl ⁺ /Tl	Perclorica	1 · 10 ⁻³	Au	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	4 · 10 ⁻⁶	Ir	O ₂ /H ₂ O	HClO ₄	1 · 10 ⁻¹¹
Pb	Pb ²⁺ /Pb	Perclorica	8 · 10 ⁻⁴	W	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	1 · 10 ⁻⁶	Pt	Cl ⁻ /Cl ₂	HCl	5 · 10 ⁻³
Zn	Zn ²⁺ /Zn	Cloridrica	3 · 10 ⁻⁴ , 7 · 10 ⁻¹	Nb	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	1,5 · 10 ⁻⁷	Ir	Cl ⁻ /Cl ₂	HCl	4 · 10 ⁻⁵
Cu	Cu ²⁺ /Cu	Solforica	4 · 10 ⁻⁵ , 3 · 10 ⁻²	Ti	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	6 · 10 ⁻⁹	PbO ₂	Cl ⁻ /Cl ₂	NaCl	1 · 10 ⁻⁷
Zn	Zn ²⁺ /Zn	Solforica	3 · 10 ⁻⁵	Cd	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	1,5 · 10 ⁻¹¹	Pd	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	H ₂ SO ₄	6 · 10 ⁻³
Sb	Sb ³⁺ /Sb	Cloridrica	2 · 10 ⁻⁵	Mn	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	1 · 10 ⁻¹¹	Pt	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	H ₂ SO ₄	2,5 · 10 ⁻³
Bi (Hg)	Bi ³⁺ /Bi	Perclorica	1 · 10 ⁻⁵	Tl	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	1 · 10 ⁻¹¹	Rh	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	H ₂ SO ₄	1,5 · 10 ⁻³
Zn	Zn ²⁺ /Zn	Perclorica	3 · 10 ⁻⁸	Pb	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	1 · 10 ⁻¹²	Ir	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	H ₂ SO ₄	1,5 · 10 ⁻³
Fe	Fe ²⁺ /Fe	Solforica	1 · 10 ⁻⁸ , 2 · 10 ⁻⁹	Hg	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	5 · 10 ⁻¹³	Pt	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	H ₂ SO ₄	4 · 10 ⁻⁵
Ni	Ni ²⁺ /Ni	Solforica	2 · 10 ⁻⁹					Hg	Cr ³⁺ /Cr ²⁺	KCl	1 · 10 ⁻⁶

zione (anodica + catodica) rappresenta la variazione di tensione della catena galvanica passando: dalla condizione immediatamente precedente alla circolazione di corrente, ad una immediatamente successiva alla circolazione stessa, per effetto della modificazione di configurazione chimica intervenuta nel conduttore elettrolitico ϵ in conseguenza di reazioni elettrochimiche, reazioni omogenee, processi di trasporto di materia per migrazione ionica, diffusione e convezione. Per come è stata qui definita, la sovratensione di concentrazione può quindi includere anche un contributo, talvolta considerato separatamente, detto *sovratensione di reazione*, corrispondente a squilibrio per ragioni cinetiche di una reazione chimica omogenea in ϵ (ad es. dissociazione o formazione di complessi), la quale preceda o segua la reazione elettrochimica vera e propria.

Le sovratensioni di concentrazione anodica e catodica sono (in valore assoluto) funzioni crescenti della densità di corrente, ma dipendono inoltre dalla durata di circolazione della corrente stessa, dalla natura e dalla composizione iniziale di ϵ , ed in genere dai fattori da cui dipendono i processi diffusivi e convettivi nel tronco di conduttore elettrolitico considerato, e cioè: temperatura, eventuale agitazione, geometria (sezioni di apporto, distanze), ecc.

Corrente limite. Dal lato catodico, la sovratensione di concentrazione può assumere (in valore assoluto) entità particolarmente rilevante quando l'apporto dalla massa di ϵ alla superficie elettrochimica della specie Y consumata nel processo catodico sia assicurato unicamente dalla diffusione, in relazione al localizzarsi nello strato elettrochimico di bagno di elevati gradienti di concentrazione della specie stessa (è il caso in cui il reagente catodico Y sia una specie priva di carica, ad esempio ossigeno, o comunque abbia numero di trasporto praticamente nullo, ad esempio in presenza di un elettrolita di supporto). Si parla allora di processo catodico a controllo di diffusione e di *sovratensione di diffusione*, e si definisce densità di *corrente limite* i_L la massima densità di corrente di riduzione di Y compatibile con la cinetica di apporto diffusivo.

In base alle leggi di Faraday e di Fick si ha, corrispondentemente all'annullarsi della concentrazione di Y alla superficie catodica:

$$i_L = z F \frac{D_Y C_Y}{d}$$

essendo: C_Y la concentrazione di Y nella massa di ϵ , D_Y il coefficiente di diffusione di Y, d lo spessore dello *strato di diffusione* (spessore dello strato di liquido fermo, immediatamente contiguo alla superficie elettrochimica, entro il quale è localizzato il gradiente di concentrazione di Y; tale spessore diminuisce in caso di agitazione del liquido), z le moli di elettroni in gioco nel processo catodico per la riduzione di una mole di Y. La sovratensione di diffusione dipende dalla densità di corrente secondo la legge:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

tendendo quindi a crescere indefinitamente (in valore assoluto) per i tendente ad i_L (fino al sovrapporsi di un altro processo catodico meno nobile).

Considerando i fenomeni di polarizzazione di concentrazione, si è fatto riferimento unicamente alle modificazioni di configurazione chimica riguardanti il conduttore elettrolitico. Naturalmente, a determinare la variazione di tensione della catena sono significative anche le modificazioni chimiche:

a) dei conduttori metallici costituenti gli elettrodi (come accade ad esempio nel caso di elettrodi ad amalgama, di cui le reazioni elettrochimiche fanno variare la composizione);

b) della loro superficie di contatto con il conduttore elettrolitico (come accade ad esempio in presenza di reazioni eterogenee di adsorbimento o disadsorbimento sulla superficie stessa, oppure in presenza di fenomeni di passivazione, v. I-2.2.7);

c) delle atmosfere gassose, per gli elettrodi a gas.

Nella classificazione adottata, tali effetti si fanno rientrare nei termini di sovratensione elettrodoica.

2.2.7 Fenomeni di passivazione e condizioni di passività. Per diversi metalli in diverse soluzioni elettrolitiche la reazione di dissoluzione anodica può essere accompagnata da modificazioni superficiali, in genere per formazione di strati di composti dello stesso metallo elettrodoico, ma talvolta anche per semplice adsorbimento, che fanno aumentare drasticamente la resistenza di reazione (*passivazione*) fino anche a deprimere la densità della corrente di dissoluzione al di sotto dei limiti di apprezzabilità pratica (*passività*). Al raggiungimento o meno di un'effettiva condizione di passività, in seguito a fenomeni di passivazione, concorrono (oltre a quelle chimiche) anche le proprietà strutturali ed elettrochimiche degli strati separati, come ad esempio porosità e valore e tipo (ionico od elettronico) della conducibilità elettrica. In generale i fattori che intervengono sono: natura del metallo, stato di superficie iniziale, composizione della soluzione (pH, anioni, tenore di ossigeno, potere ossidante, ecc.), temperatura, condizioni di contatto e di moto relativo tra metallo e soluzione, valore e legge di incremento della tensione elettrodoica e, in genere, tutte le modalità operative. In particolare la presenza nella soluzione di anioni cloridrici (o anche bromidrici e iodidrici) esercita un'azione preventiva contro l'instaurarsi di condizioni di passività e distruttrice di condizioni di passività eventualmente preesistenti.

Il contributo di sovratensione (qui fatto rientrare nella sovratensione elettrodoica) connesso con la presenza sull'elettrodo di strati passivanti, è talvolta considerato separatamente e denominato *sovratensione ohmica* o *sovratensione di trasporto di carica* attraverso strati. (Beninteso che dalla sovratensione ohmica così definita risultano escluse sia le cadute ohmiche nell'elettrodo che le cadute ohmiche nella massa della soluzione.)

2.3 INDUSTRIE ELETTROCHIMICHE ED ELETTROMETALLURGICHE

2.3.1 Principali applicazioni elettrochimiche. *a) Applicazioni elettrometallurgiche:* estrazione, raffinazione e finitura superficiale di materiali metallici, galvanostegia (I-4), elettroformatura, produzione di polveri metalliche, ecc. Per quanto concerne l'estrazione di metalli, si ottengono per elettrolisi in sali fusi: alluminio, magnesio, sodio, litio, berillio, calcio, bario, boro, cerio, molibdeno, tantalio, torio, uranio e zirconio; per elettrolisi in soluzione acquosa: zinco, rame, cadmio, indio, gallio, antimonio, cobalto, ferro, cromo, manganese e argento. Importanti sottoprodotti nel processo di estrazione dello zinco sono: cadmio, indio e germanio. Sono inoltre preparate per via elettrolitica larga parte delle polveri di rame, nichel, ferro, zinco e manganese. I processi di *raffinazione* dei metalli per via elettrochimica sono applicati in sali fusi per l'alluminio e in soluzione acquosa per: rame, piombo, nichel, cobalto, argento, oro, stagno, bismuto e antimonio. Come sottoprodotti nel processo di raffinazione del rame si ottengono: argento e oro, ed in quello di raffinazione del nichel: i metalli della famiglia del platino.

Un'altra applicazione elettrometallurgica è la produzione o riproduzione di oggetti mediante elettrodeposizione su un'anima che viene poi rimossa (*elettroformatura*). È così possibile riprodurre, anche su larga scala, forme intricate con elevatissima fedeltà: ad esempio, stampi per oggetti vari, in particolare per la fabbricazione di dischi fonografici. I metalli più comunemente elettrodeposti nei processi di elettroformatura sono nichel e rame; i bagni sono generalmente simili a quelli impiegati in galvanostegia.

La *lucidatura elettrolitica* è invece il processo mediante il quale si attacca anodicamente, ad elevata densità di corrente ($500 \div 5000 \text{ A/m}^2$), un materiale metallico, per conferire alla sua superficie particolari caratteristiche di levigatezza o lucentezza. L'attacco anodico trova applicazione anche nell'operazione di *sbavatura*, nonché nel *taglio* e nella *lavorazione* di pez-

zi metallici, con densità di corrente che raggiungono anche l'ordine del milione di A/m^2 e con rapidissima circolazione della soluzione elettrolitica.

b) Processi elettrolitici diversi, in soluzione acquosa (elettrolisi dei cloruri alcalini per la produzione di cloro, soda o potassa caustica, ipocloriti, clorati e perclorati; elettrolisi dell'acido cloridrico per il recupero del cloro; elettrolisi dell'acqua per la produzione di idrogeno e ossigeno; ossidazione elettrolitica di composti inorganici per la produzione di ossidi metallici, perossidi e persali) e in sale fuso (produzione di fluoro).

c) Elettrosintesi organiche (produzione di adiponitrile, piombo alchili, antrachinone, acido diidroftalico, 2,5-dimetossididrofurano, esaidrocarbazoletto, 2-metilidrodindolo, ortoamino-benzilalcol, acido acetilendicarbossilico, acido acetilmonocarbossilico, fluoroderivati, ecc.).

d) Elettrodialisi. È un processo elettrochimico in cui si producono variazioni di composizione chimica e di concentrazione in soluzioni elettrolitiche come risultato del trasferimento di ioni attraverso membrane ioniche (I-2.1), selettivamente permeabili ai soli cationi o ai soli anioni. Trova applicazione nella separazione di elettroliti da non elettroliti, colloidali e particelle solide sospese, nonché nei processi di diluizione o concentrazione di soluzioni elettrolitiche, in particolare nella dissalazione delle acque salmastre per ottenere acqua potabile, o nella concentrazione dell'acqua di mare per la produzione di cloruro di sodio. Altre utilizzazioni delle membrane ioniche si hanno nei processi elettrolitici per la produzione di cloro-soda e di idrogeno-ossigeno, e nei generatori elettrochimici (pile a combustibile ad idrogeno-ossigeno).

e) Elettroforesi ed elettroosmosi. Mediante l'applicazione di campi elettrici, si può produrre un flusso di particelle, ad esempio colloidali, in seno ad un liquido (elettroforesi); oppure un flusso di un liquido attraverso un corpo o un setto poroso (elettroosmosi). L'elettroforesi trova utilizzazione nella deposizione di gomme, resine (ad esempio per la verniciatura di carrozzerie di automobili), bitumi, sostanze fosforescenti, ecc.; l'elettroosmosi nella bonifica di murature umide, nel prosciugamento e consolidamento di terreni, nell'essiccamento della torba; l'elettroforesi accoppiata all'elettroosmosi nella purificazione e disidratazione dell'argilla.

f) Condensatori elettrolitici. Sono formati da due sottili fogli metallici (in generale: alluminio o tantalio) separati da uno strato di carta, impregnata di una soluzione elettrolitica non acquosa (di borati in glicole etilenico). Il dielettrico è costituito da uno strato di ossido che ricopre uno dei due fogli metallici (anodo), previamente formato mediante un trattamento di ossidazione anodica, effettuato in bagni di solito a base di borati. I condensatori elettrolitici di più comune impiego sono quelli di alluminio.

g) Generatori elettrochimici di lavoro elettrico: *pile, pile a combustibile, accumulatori* (M-2).

h) Applicazioni analitiche, quali misure di pH e in genere *titolazioni* di vario tipo: conduttometriche, potenziometriche, amperometriche, voltammetriche, elettrogravimetriche, coulometriche; polarografia; elettrodi di riferimento, elettrodi ione-selettivi, ecc.

2.3.2 Celle elettrolitiche industriali. Le celle elettrolitiche industriali si caratterizzano attraverso i seguenti componenti funzionali: elettrodi, conduttori elettrolitici e separatori, i quali vengono brevemente esaminati anche sotto il profilo dei più recenti sviluppi ingegneristici.

Elettrodi. Principali materiali elettrodici (non considerando gli anodi solubili): metalli e leghe (piombo, nichel, platino, titanio, tantalio come anodi; acciaio, mercurio, alluminio come catodi); carbone e grafite (come anodi e catodi); ossidi elettrocatalitici (biossido di piombo, ossidi misti di titanio-rutenio come anodi). Gli elettrodi possono essere classificati in: anodi o catodi; *unipolari* (operanti elettricamente in parallelo, raggruppati in un sistema anodico e in un sistema catodico), oppure *bipolari* (operanti elettricamente in serie, raggruppati in complessi tipo filtro-pressa); con riferimento agli anodi: *consumabili* o *solubili* (il cui ma-

teriale partecipa come specie reagente al processo anodico), oppure *inattaccabili* o *insolubili* (il cui materiale funziona solo da scambiatore di elettroni; tra gli anodi insolubili particolare importanza hanno gli *anodi DSA*[®] (= Dimensionally Stable Anodes) in titanio attivato ad esempio con rivestimento di biossido di rutenio catalitico per la scarica del cloro); solidi o liquidi; semplici oppure compositi (costituiti cioè da un materiale di supporto e da un rivestimento elettrocatalitico per la reazione desiderata, come ad esempio gli anodi DSA); fissi oppure mobili (fluenti, come il catodo liquido di mercurio nelle celle cloro-soda a mercurio; rotanti od oscillanti per applicazioni particolari, ad esempio per ridurre la formazione di depositi irregolari nell'estrazione elettrolitica del cadmio, o per favorire la diffusione della sostanza reagente verso l'elettrodo nelle elettrosintesi organiche); verticali, orizzontali o inclinati; massicci oppure a struttura aperta (a rete, a lamiera forata o stirata, a bacchette, ecc. per favorire lo sfogo di gas, con diminuzione della caduta ohmica per *effetto bolla*); piani o di forma intricata (e perciò di grande estensione: a pettine, a dita, a grata, ecc.); bidimensionali o tridimensionali.

Gli *elettrodi tridimensionali* comprendono i seguenti tipi: elettrodi espansi o porosi, elettrodi flessibili, elettrodi particulati a letto fisso, elettrodi particulati a letto fluido (questi ultimi costituiti da una massa di particelle metalliche fluidizzata dalla soluzione elettrolitica alimentata con rapido moto ascensionale). Le celle con elettrodi tridimensionali, significativamente chiamate anche *reattori elettrochimici*, sono caratterizzate da una superficie elettrodica per unità di volume molto elevata e consentono quindi di ottenere valori accettabili della resa in prodotto per unità di tempo e per unità di volume del reattore, anche in quei casi in cui le densità di corrente in gioco siano molto piccole in relazione alla difficoltà di trasporto agli elettrodi di reagenti contenuti in basse concentrazioni. Le applicazioni più promettenti si prospettano quindi nei campi del recupero di metalli da soluzioni diluite, della distruzione di sostanze nocive negli effluenti industriali, delle elettrosintesi organiche.

Conduttori elettrolitici. In genere: soluzioni acquose o sali fusi. Per elettrosintesi organiche: anche soluzioni di solventi aprotici (non contenenti protoni) o soluzioni acquose con elettroliti idrotropici (che rendono solubili le sostanze organiche e aumentano la conducibilità).

Una tecnologia completamente nuova è quella che utilizza come «solo elettrolita» (solido) della cella una membrana cationica (I-2.1), depositando i materiali elettrodici (elettrocatalizzatori) direttamente sulle due facce della membrana stessa (*celle SPE*, Solid Polymer Electrolyte). Rispetto alle celle elettrolitiche (anche a membrana, v. avanti) convenzionali, si realizzano geometrie molto più compatte e si ottengono tensioni di esercizio molto più basse (in quanto vengono praticamente eliminati sia i contributi di caduta ohmica nell'anolita e nel catolita, sia quelli dovuti all'effetto bolla agli elettrodi). Lo sviluppo di nuove membrane cationiche ad elevate caratteristiche di stabilità chimica e dimensionale, costituite da polimeri fluorurati (ad esempio polimeri dell'acido perfluorosolfonico nel caso delle membrane tipo Nafion[®], oppure dell'acido perfluorocarbossilico) eventualmente rinforzati con trama di teflon, ha portato ad estendere l'applicazione di questa tecnologia dal campo spaziale (pile a combustibile a idrogeno e ossigeno) all'elettrolisi dell'acqua, dell'acido cloridrico, e al processo cloro-soda.

Alcuni metodi di elettrolisi particolari, anch'essi derivanti dalla tecnologia dei generatori elettrochimici avanzati, utilizzano elettroliti solidi, con funzione anche di separatori: ad es. la zirconia stabilizzata $ZrO_2 + Y_2O_3$, in cui la conducibilità è dovuta alla sola migrazione degli ioni O^{2-} (elettrolisi del vapor d'acqua ad alta temperatura, 1000 °C); oppure la beta-allumina sodica $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, con conducibilità dovuta alla sola migrazione degli ioni Na^+ (produzione di sodio metallico).

Separatori. Diaframmi porosi per separare l'anolita dal catolita, il gas anodico dal gas catodico, ecc. Generalmente si impiegano: amianto in fibre, tessuto di amianto, tessuti di fibre sintetiche in soluzione acquosa; reti di acciaio, ceramica in sali fusi. I più recenti sviluppi

riguardano l'uso come separatori delle membrane ioniche (I-2.1). Ad esempio nell'elettrolisi per cloro e soda col metodo a diaframma, la sostituzione del diaframma di amianto con una membrana selettivamente permeabile agli ioni Na^+ (dei tipi polifluorurati precedentemente citati) rende possibile ottenere direttamente in cella (celle a membrana «convenzionali») una soluzione di soda caustica di purezza e concentrazione confrontabili con quelle della soda ottenuta nel disamalgamatore di una cella a mercurio (ovviamente ciò vale anche per le celle a membrana SPE). Del possibile impiego di diaframmi che si comportano come elettroliti solidi, si è già detto in precedenza.

2.3.3 Principali dati interessanti l'estrazione e la raffinazione elettrolitica di alcuni metalli. Alluminio (estrazione). Composizione del bagno (sale fuso): Na_3AlF_6 (criolite) $\geq 75 + 80\%$, Al_2O_3 1 + 6%, AlF_3 fino a 10%, $CaF_2 + MgF_2$ 7% (in peso). Temperatura 960 °C. Anodi di carbone, precotti (o anche autococenti tipo Söderberg). Catodo: alluminio fuso, su carbone. Reazione teorica di cella: $Al_2O_3 + 3/2C = 2Al + 3/2CO_2$. Corrente 150 ÷ 170, fino a 250 kA. Densità di corrente 0,7 ÷ 0,9 A/cm². Distanza anodo-catodo \approx 45 mm. Tensione di cella 4 ÷ 4,5 V. Rendimento di corrente catodico 85 + 90%. Titolo alluminio prodotto 99,8 + 99,9%. Consumi per 1 t di Al: 14000 ÷ 15000 kWh (in corrente continua), 1,9 t Al_2O_3 , 0,05 t fluoruri, 0,5 t carbone anodico. Preparazione anodi (da coke di petrolio e pece): macinazione e vagliatura coke, miscelatura con pece (pasta Söderberg per anodi autococenti), pressaggio anodi, cottura anodi (anodi precotti).

Preparazione allumina (da bauxite con il processo Bayer): macinazione della bauxite, dissoluzione dell'idrossido di alluminio contenuto nella bauxite mediante soluzione di soda caustica, separazione per decantazione dei fanghi rossi (ossidi di ferro e di titanio), filtrazione, precipitazione dell'allumina idrata e cristallizzata, filtrazione e lavaggio, calcinazione ad Al_2O_3 . Consumi per 1 t di Al_2O_3 : 2 t bauxite, 0,15 t soda caustica, 0,35 t olio combustibile (per generazione di vapore, riscaldamento di liquidi ed evaporazione, calcinazione).

Zinco (estrazione, a) Processo standard. Composizione del bagno (soluzione solforica): Zn 95 ÷ 100 g/l all'entrata e 35 ÷ 45 g/l all'uscita delle celle; H_2SO_4 40 g/l all'entrata e 110 ÷ 135 g/l all'uscita. Temperatura 35 ÷ 40 °C. Anodi insolubili di Pb + Ag 1%. Catodi di Al. Reazione teorica di cella: $ZnSO_4 + H_2O = Zn + H_2SO_4 + 1/2O_2$. Corrente fino a 20 ÷ 30 kA. Densità di corrente 300 ÷ 450 A/m². Distanza anodo-catodo \approx 35 mm. Tensione di cella 3,6 V. Rendimento di corrente catodico 90%. Titolo zinco prodotto 99,99%. Consumo 3300 kWh/t di Zn (in corrente continua).

b) Composizione del bagno (soluzione solforica): Zn 150 ÷ 180 g/l all'entrata e 60 ÷ 70 g/l all'uscita; H_2SO_4 zero all'entrata e 130 ÷ 150 g/l all'uscita. Temperatura 35 ÷ 40 °C. Anodi e catodi come in a). Densità di corrente \geq 600 A/m². Distanza anodo-catodo \approx 20 mm. Tensione di cella 3,4 V. Rendimento di corrente catodico 90%. Titolo zinco prodotto 99,99%. Consumo 3100 kWh/t di Zn (in corrente continua).

Schema di lavorazione: concentrazione del minerale per flottazione, arrostitimento (blenda) o calcinazione (calamina) del concentrato, produzione di acido solforico dall'anidride solforosa ottenuta nell'arrostitimento della blenda, lisciviazione dell'arrostito e del calcinato (ossido di zinco) ad opera della soluzione acida proveniente dalle celle di elettrolisi, decantazione e filtrazione per la separazione dei fanghi, depurazione della soluzione (da ferro, germanio, selenio, tellurio, arsenico, antimonio, cadmio, rame, cobalto e nichel, tutte impurezze dannose al buon andamento dell'elettrolisi), filtrazione per la separazione dei residui (sottoposti a ulteriori trattamenti per l'estrazione elettrolitica del cadmio), aggiustamento finale del rapporto $ZnSO_4/H_2SO_4$ della soluzione, elettrolisi, distacco e fusione dei catodi.

Rame (raffinazione). Composizione del bagno (soluzione solforica): Cu 35 ÷ 50 g/l; H_2SO_4 150 ÷ 200 g/l. Temperatura 60 °C. Anodi di Cu impuro (98,8 + 99,6%). Catodi di Cu raffinato. Corrente fino a 20 kA. Densità di corrente 150 ÷ 300 A/m². Distanza anodo-catodo \approx 30 mm. Tensione di cella 0,3 V. Rendimento di corrente catodico 95%. Titolo ra-

me prodotto 99,98 ÷ 99,99%. Consumo 250 kWh/t di Cu (in corrente continua). Recenti sviluppi: inversione periodica della corrente per poter operare a densità di corrente più elevata (350 ÷ 450 A/m²).

Schema di lavorazione: fusione e raffinazione termica del rame grezzo e colata degli anodi, preparazione per elettrolisi (in apposite celle) dei catodi di partenza, elettrolisi, fusione e colata del rame raffinato in forme commerciali, trattamento dei fanghi anodici per il recupero dell'argento e dell'oro.

2.3.4 Principali dati interessanti alla produzione elettrochimica di cloro e soda. Processo a mercurio. Cella. Composizione della salamoia: NaCl 310 ÷ 320 g/l all'entrata e 250 ÷ 260 g/l all'uscita; pH ≈ 3 all'entrata. Temperatura (media) 70 ÷ 80 °C. Anodi DSA. Catodo di mercurio fluente su acciaio (pendenza 15 mm/m). Reazione teorica di cella: $\text{NaCl} + \text{Hg} = 1/2\text{Cl}_2 + \text{Na}(\text{Hg})$. Corrente 200 ÷ 300, fino a 500 kA. Densità di corrente 10 ÷ 13 kA/m². Distanza anodo-catodo 2,5 ÷ 3 mm. Tensione di cella 4,25 ÷ 4,5 V. Rendimento di corrente 96 ÷ 97%. Titolo cloro 99,7% (in volume).

Disamalgamatore. Riempimento di grafite attivata (elettrocatalizzatore). Reazione: $\text{Na}(\text{Hg}) + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + 1/2\text{H}_2 + \text{Hg}$. Temperatura 110 ÷ 120 °C. Composizione della soluzione di uscita: NaOH 50% (in peso). Titolo soda: qualità rayon (NaCl < 50 ÷ 100 ppm). Titolo idrogeno 99,9% (in volume).

Consumi per 1 t Cl₂ + 1,12 t NaOH: 1,7 t NaCl, 3400 ÷ 3500 kWh (in corrente continua).

Processo a diaframma. Celle unipolari e bipolari. Composizione della salamoia di alimentazione (anolita): NaCl 310 ÷ 320 g/l, pH 3 ÷ 4. Composizione della soluzione alcalina di uscita (catolita): NaCl 180 ÷ 210 g/l, NaOH 130 ÷ 150 g/l. Temperatura alimentazione anolita 50 ÷ 70 °C. Temperatura catolita 90 ÷ 100 °C. Anodi DSA. Catodi di acciaio. Diaframmi di amianto. Reazione teorica di cella: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = 1/2\text{Cl}_2 + 1/2\text{H}_2 + \text{NaOH}$. Corrente 50 ÷ 150 kA. Densità di corrente 2 ÷ 2,5 kA/m². Distanza anodo-catodo 6,5 ÷ 11 mm. Tensione di cella (elementare nel caso di celle bipolari) 3,5 ÷ 4,1 V. Rendimento di corrente 96 ÷ 97%. Titolo soda (concentrata al 50% in peso): NaCl residuo 1 ÷ 1,5% (in peso). Titolo cloro 97 ÷ 99% (in volume). Titolo idrogeno 99,9% (in volume). Consumi: per 1 t Cl₂ + 1,12 t NaOH: 2700 ÷ 3100 kWh (in corrente continua) e 3,5 t di vapore (per la concentrazione della soda fino al 50%).

Processo a membrana. Celle «convenzionali» bipolari. Anodi tipo DSA. Catodi di acciaio. Membrane polifluorurate carbossiliche. Composizione dell'anolita: salamoia concentrata all'entrata, impoverita fino a una percentuale di utilizzo di NaCl del 70% all'uscita. Composizione del catolita: soluzione diluita di soda caustica all'entrata, concentrata fino a NaOH 21,6% (in peso) all'uscita. Temperatura ≈ 90 °C. Corrente 10,8 kA. Densità di corrente 4 kA/m². Distanza anodo-catodo 2 ÷ 3 mm. Tensione di cella (elementare) 3,75 V. Rendimento di corrente 93%. Titolo soda (tal quale in uscita celle): NaCl 20 ppm. Titolo cloro 99,3% (in volume). Titolo idrogeno 99,9% (in volume). Consumi: per 1 t Cl₂ + 1,12 t NaOH: 3000 kWh (in corrente continua) e 0,7 t di vapore (per la concentrazione della soda fino al 50%).

Celle SPE bipolari. Membrane polifluorurate carbossiliche attivate con elettrocatalizzatore anodico (a base di ossido di rutenio) su un lato e con elettrocatalizzatore catodico (a base di nichel) sul lato opposto. Spessore della membrana: decimi di mm. Portacorrente anodico: rete di titanio. Portacorrente catodico: rete di acciaio. Composizione dell'anolita: NaCl ≈ 310 g/l, pH 2 ÷ 2,5 all'entrata e NaCl 160 ÷ 180 g/l, pH 2,5 ÷ 3 all'uscita. Composizione del catolita: soluzione diluita di soda caustica all'entrata, concentrata fino a NaOH 28 ÷ 32% (in peso) all'uscita. Temperatura 80 °C. Corrente 10 kA. Densità di corrente 3,3 kA/m². Tensione di cella (elementare) 3,2 V. Rendimento di corrente ≥ 92% (max 97%). Titolo soda (tal quale in uscita celle): NaCl < 40 ppm. Titolo cloro 99,3% (in volume). Titolo idrogeno 99,9% (in volume). Consumo per 1 t Cl₂ + 1,12 t NaOH: 2500 kWh (in corrente continua).

Schema di lavorazione, con riferimento al processo a mercurio.

a) Trattamento salamoia: dechlorazione, saturazione, depurazione (da calcio, magnesio, alluminio, ferro, vanadio, cromo e molibdeno, tutte impurezze che influenzano negativamente il decorso dell'elettrolisi), decantazione, filtrazione. Nel processo a diaframma manca il trattamento di dechlorazione (non essendo la salamoia riciclata). Nel processo a membrana le esigenze di depurazione sono molto più spinte, al fine di assicurare un'efficienza e una vita accettabili della membrana.

b) Elettrolisi.

c) Trattamento cloro: raffreddamento, essiccamento, compressione ed eventuale liquefazione.

d) Trattamento soda: raffreddamento, filtrazione. Nel processo a diaframma si ha invece: concentrazione mediante evaporazione a multiplo effetto con separazione di NaCl, eventuale purificazione chimica della soda fino alla qualità rayon.

e) Trattamento idrogeno: raffreddamento, demercurizzazione (manca nel processo a diaframma), eventuale compressione.

3 CORROSIONE E PROTEZIONE DEI MATERIALI METALLICI

3.1 GENERALITÀ

3.1.1 Definizioni. I materiali metallici, a contatto con ambienti vari, subiscono un decadimento (*corrosione*), per passaggio di loro elementi costitutivi allo stato di combinazione con sostanze ambientali. Sono denominate *prodotti di corrosione* le sostanze che si formano in seguito al fenomeno corrosivo. In relazione alle caratteristiche dell'ambiente si distingue tra:

a) *corrosione a secco*, quando il materiale metallico è a contatto con atmosfere gassose;

b) *corrosione a umido*, quando il materiale metallico è in contatto con soluzioni elettrolitiche o è ricoperto da strati di condensazione liquida.

Nel primo caso il meccanismo del fenomeno è di tipo chimico. I processi corrosivi sono quindi soggetti alle leggi della termodinamica e della cinetica chimica caratteristiche delle reazioni eterogenee. Tuttavia, in relazione alla formazione sulla superficie metallica di strati di prodotti di reazione, la cinetica di tali processi corrosivi è in genere più complicata, intervenendo anche, come fattori di velocità, l'estensione, l'aderenza e il grado di compattezza (o invece di porosità) degli strati e il loro comportamento elettrico (tipo e valore della conducibilità). Nel caso, invece, che sarà il solo preso in considerazione nel seguito, della corrosione a umido, il meccanismo del fenomeno è di tipo elettrochimico. Il processo globale di corrosione è cioè risultante di due reazioni elettrodiche parziali: una reazione anodica che implica l'ossidazione del materiale metallico e quindi rende disponibili elettroni nella fase metallica (ad es. del tipo: $\text{M} = \text{M}^{z+} + z e^-$) ed una reazione catodica che consuma tali elettroni nella riduzione di specie chimiche presenti nell'ambiente (ad es. riduzione di ossigeno secondo la: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$, oppure riduzione di idrogenioni secondo la: $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$).

3.1.2 Aspetti stechiometrici. Poiché la modificazione chimica complessiva conseguente al processo corrosivo non altera lo stato elettrico dell'insieme, le reazioni anodica e catodica devono risultare complementari dal punto di vista del bilancio delle cariche, cioè devono prodursi simultaneamente e con la stessa velocità: $i_a = i_c = i_{cor}$. Bloccare o rallentare la reazione