

# Elettrolisi

## 1. I metodi elettrolitici

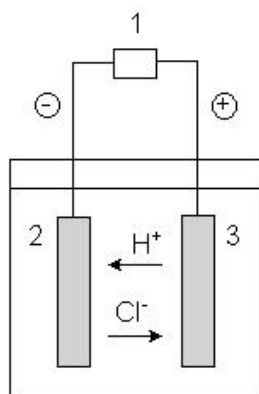
Sono metodi di analisi strumentale che, a differenza dei metodi potenziometrici, **operano in condizioni lontane dall'equilibrio elettrochimico**. È interessante il confronto tra potenziometrica ed elettrolisi. Nella potenziometria si costruisce una pila con una coppia di elettrodi (uno di misura e l'altro di riferimento, eventualmente uno solo di tipo combinato) che costituiscono una **cella elettrochimica** e misurando il potenziale (in realtà la d.d.p.) della pila all'equilibrio cioè con passaggio di corrente nullo tra gli elettrodi.

Nei metodi elettrolitici si applica un potenziale esterno diverso da quello di equilibrio, cioè da quello che avrebbero spontaneamente in soluzione. A tale scopo viene collegato agli elettrodi, immersi in una soluzione di elettroliti, un generatore esterno di corrente continua (una pila) in modo che l'energia trasferita agli elettrodi produca una serie di fenomeni elettrochimici, non spontanei, detti nel loro complesso elettrolisi. Un dispositivo di tale genere è detto **cella elettrolitica** e comprende due elettrodi: un anodo (+) ed un catodo (-), collegati ai relativi poli del generatore esterno. Quando viene chiuso il circuito, la corrente che passa provocherà delle reazioni di scarica degli ioni dell'elettrolita agli elettrodi (ossidazioni o riduzioni), che dipendono dalla natura degli elettrodi e dell'elettrolita.

Verranno ora discussi i concetti di base dei metodi elettrolitici, con particolare riferimento all'elettrogravimetria, che costituisce l'applicazione analitica principale.

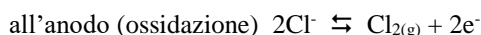
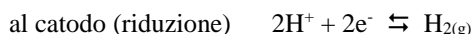
## 2. Elettrolisi

È il **fenomeno opposto alla pila**: si tratta di un processo in cui, mediante una corrente elettrica continua esterna, viene fatta avvenire una reazione elettrochimica di scarica non spontanea; in questo fenomeno si ha perciò conversione di energia elettrica in energia chimica. Si utilizza un dispositivo detto cella elettrolitica, in cui sono presenti due elettrodi, un anodo ed un catodo, che hanno segni opposti a quelli della pila e che richiamano per effetto del loro campo elettrico, gli ioni della soluzione di elettrolita sottoposta ad elettrolisi:



- 1: sorgente di corrente continua (pila o accumulatore)
- 2: catodo (per esempio di grafite)
- 3: anodo (per esempio di grafite)

Anche se i segni sono opposti a quelli della pila occorre sottolineare che i processi elettrochimici sono gli stessi: al catodo avvengono sempre riduzioni mentre all'anodo avvengono sempre ossidazioni. Ad esempio sottoponendo ad elettrolisi una soluzione di HCl, l'elettrolita forte si dissocia in  $H^+$  e  $Cl^-$  e quindi gli ioni migrano all'elettrodo di segno opposto dove possono scaricarsi:



con sviluppo di  $H_2$  gassoso al catodo e di  $Cl_2$  gassoso all'anodo.

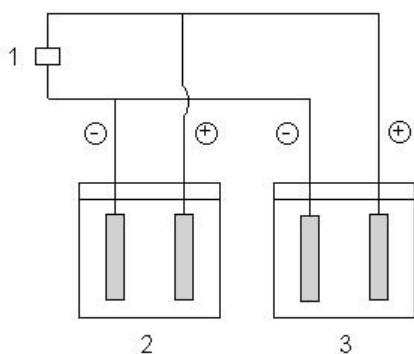
Da notare che se i due elettrodi fossero stati collegati sotto forma di pila le due semireazioni sarebbero avvenute spontaneamente in senso opposto. Il  $Cl_2$  si sarebbe ridotto a  $Cl^-$  (avendo un maggiore potere ossidante con un  $E^\circ = 1,36$  V) ed avrebbe costituito il catodo (+) mentre l' $H_2$  si sarebbe ossidato ad  $H^+$  (avendo un  $E^\circ = 0,00$  V), costituendo l'anodo (-), a conferma che pila ed elettrolisi sono due fenomeni opposti.

### 2.1. Leggi di Faraday

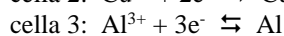
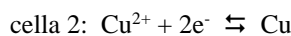
Il fenomeno dell'elettrolisi è regolato dalle due leggi di Faraday, dedotte nel 1833:

- **prima legge**: la massa di sostanza ridotta al catodo o ossidata all'anodo è proporzionale alla quantità di carica  $Q$  (Coulomb) che è passata attraverso la cella, dove:  $Q = i \cdot t$  essendo  $i$  la corrente elettrica (Ampere) e  $t$  il tempo (secondi)
- **seconda legge**: la medesima quantità di carica elettrica fatta passare in soluzioni di elettroliti diversi scarica un ugual numero di equivalenti elettrochimici. La quantità di carica necessaria per la scarica di 1 g equivalente, cioè una quantità in g numericamente uguale al peso equivalente di una sostanza, è pari ad 1 Faraday, ovvero a circa 96.500 Coulomb.

Utilizzando le due leggi di Faraday si possono effettuare calcoli quantitativi sui processi di scarica agli elettrodi.



Per illustrare le leggi di Faraday si consideri un sistema formato da 2 celle elettrolitiche in parallelo (2 e 3) collegate ad un generatore di corrente continua (1). Si supponga che nelle due celle avvengano due diverse riduzioni catodiche:



Facendo passare la stessa quantità di carica:  $Q = i \cdot t$  nelle due celle si ridurranno un identico numero di equivalenti elettrochimici ma massa diverse di Cu e di Al:

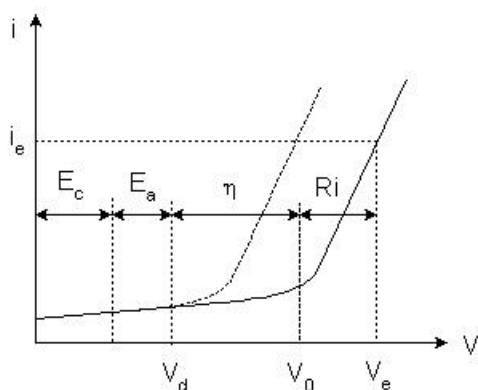
$$\frac{1}{96500} = \frac{eq}{i \cdot t} \quad eq = \frac{i \cdot t}{96500}$$

$$eq_{Cu} = eq_{Al} = \frac{i \cdot t}{96500} \quad m = eq \cdot PE \quad PE_{Cu} = \frac{PA_{Cu}}{2} \quad PE_{Al} = \frac{PA_{Al}}{3}$$

$$m_{Cu} = \frac{i \cdot t}{96500} \cdot \frac{PA_{Cu}}{2} \quad m_{Al} = \frac{i \cdot t}{96500} \cdot \frac{PA_{Al}}{3}$$

## 2.2. Tensione di elettrolisi

Riportando su di un diagramma come varia l'intensità di corrente nella cella elettrolitica in funzione della d.d.p. applicata agli elettrodi (V), si ottiene la seguente **curva tensione-corrente**:



- $E_c$ : potenziale assunto dal catodo
- $E_a$ : potenziale assunto dall'anodo
- $\eta$ : sovratensione totale
- $R \cdot i$ : caduta ohmica della cella
- $V_d$ : tensione di decomposizione
- $V_0$ : tensione teorica di scarica
- $V_e$ : tensione effettiva di scarica

Inizialmente la corrente è praticamente nulla perché non avvengono reazioni di scarica agli elettrodi se non la scarica di eventuali impurezze presenti in tracce. Aumentando la tensione applicata agli elettrodi l'elettrolisi dovrebbe iniziare alla tensione pari a  $V_d$  detta **tensione di decomposizione**, determinata dai potenziali assunti dagli elettrodi, catodo ( $E_c$ ) ed anodo ( $E_a$ ), calcolabili con l'equazione di Nerst, in base alle specie chimiche presenti ed alla loro concentrazione, cioè:

$$V_d = E_a - E_c \quad \text{ovvero, tenendo conto del segno (-) assunto dal catodo: } V_d = E_a + E_c$$

Nel diagramma si nota che  $V_d$  è la somma grafica dei due segmenti che corrispondono a  $E_a$  e a  $E_c$ . Sperimentalmente, tuttavia, non si vedrebbe un apprezzabile passaggio di corrente ed infatti la curva rimane piatta. Infatti la scarica degli ioni agli elettrodi richiede un'energia supplementare più o meno grande, detta **sovratensione**  $\eta$  (eta), che dipende sia dalla natura dell'elettrodo su cui avviene la scarica, che può facilitarla o renderla più difficile, sia da particolari fenomeni legati alla scarica dell'elemento che si scarica:

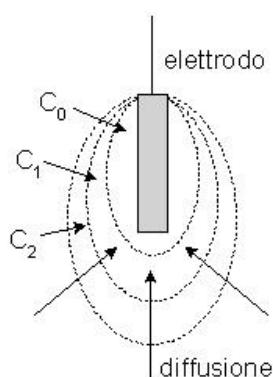
$\eta = \eta_c + \eta_a$  relative cioè sia all'anodo che al catodo, si ottiene quindi:

$$V_0 = E_a + E_c + \eta \quad \text{dove } V_0 \text{ è la } \textbf{tensione teorica di scarica}$$

Quando si raggiunge  $V_0$  l'elettrolisi inizia e quindi la curva cresce rapidamente, evidenziando un netto aumento della corrente che passa nel circuito, a causa della scarica degli ioni agli elettrodi.

La sovratensione di scarica dipende da numerosi fattori, cioè vi sono **vari tipi di sovratensione**:

- sovratensione da trasferimento di massa: è detta anche sovratensione (o polarizzazione) di concentrazione o anche sovratensione di diffusione.



Vicino all'elettrodo si ha la scarica della specie elettroattiva, che non viene immediatamente rimpiazzata dalla migrazione degli ioni adiacenti e ciò provoca la formazione di un **gradiente di concentrazione** attorno all'elettrodo: strati di liquido nei quali diminuisce progressivamente la concentrazione della specie che si scarica, fino ad annullarsi nello strato adiacente all'elettrodo, cioè:  $C_2 > C_1 > C_0$ . Il gradiente di concentrazione innesca la diffusione degli ioni dal corpo della soluzione, più lontana dall'elettrodo, dove la concentrazione della specie elettroattiva è pressoché costante. Poiché la velocità di diffusione è di solito bassa, il processo diffusivo non riesce a "rimpiazzare" completamente gli ioni scaricati. Occorre quindi una tensione "in più" per aumentare la velocità di diffusione che coincide con la sovratensione di diffusione. Si può limitare la polarizzazione dell'elettrodo agitando energicamente la soluzione e scaldando

- sovratensione da trasferimento di carica: è detta anche di attivazione perché dipende dalla velocità con cui avviene il trasferimento di elettroni tra elettrodo e soluzione. Dipende dalla natura chimica delle specie che si scaricano e dal loro stato fisico; dipende inoltre dalla natura dell'elettrodo e dalla sua geometria. È di solito proporzionale alla densità di corrente  $J$ :  $J = i/S$  dove  $i$  è l'intensità di corrente (A) ed  $S$  la superficie dell'elettrodo ( $m^2$  o  $cm^2$ ). All'aumentare di  $J$  l'elettrodo è saturo di elettroni per cui diventa più difficile il loro scambio con gli ioni della soluzione e quindi la sovratensione di attivazione aumenta
- sovratensione chimica: dipende da processi elettrochimici secondari che si possono verificare sull'elettrodo; per esempio se durante la deposizione di un metallo sulla grafite si libera anche  $H_2$  derivante dalla scarica dell'acqua utilizzata come solvente, si forma una guaina gassosa che ostacola la deposizione del metallo sull'elettrodo e quindi crea una sovratensione
- sovratensione ohmica: è dovuta al deposito sull'elettrodo; per es. se si scarica un metallo, il film depositato, che tende a crescere di spessore col tempo, offre una resistenza elettrica diversa dalla soluzione per cui questa sovratensione tende a crescere nel tempo, mano a mano che procede il processo di scarica.

Se venisse applicata la tensione teorica di elettrolisi  $V_0$  come d.d.p. agli elettrodi, la corrente circolante sarebbe molto piccola e ciò comporterebbe tempi di idrolisi molto lunghi. In pratica si utilizza la **tensione effettiva**  $V_e$ :

$$V_e = E_a + E_c + \eta + R \cdot i$$

essendo  $R \cdot i$  la caduta ohmica della cella. In effetti, applicando questa tensione agli elettrodi, si completa l'elettrolisi in tempi ragionevoli in quanto in corrispondenza di  $V_e$  la cella elettrolitica è attraversata dalla corrente  $i_e$  elevata, che aumenta la mobilità ionica e facilita la scarica agli elettrodi.

Il valore di tensione da applicare agli elettrodi deve essere calcolato per impedire fenomeni parassiti che abbasserebbero il rendimento del processo come:

- scarica di altri elementi metallici presenti in soluzione che produrrebbero un fenomeno di **codeposizione**, cioè di deposizione contemporanea
- scarica di elementi gassosi indesiderati che, producendo bolle gassose sulla superficie su cui si sta scaricando l'elemento voluto, ne rendono spugnosa e quindi poco aderente la struttura

I processi elettrolitici hanno una notevole importanza:

1. sono utilizzati in campo analitico (elettrogravimetria) per la determinazione quantitativa di metalli;
2. si impiegano in alcuni processi di raffinazione di metalli, come ad esempio la raffinazione del rame;
3. servono a preparare alcune importanti materie prime di largo uso in campo chimico, come l' $NaOH$  ed il  $Cl_2$ ;
4. si utilizzano nei processi di ricoprimento di metalli per proteggerli dalla corrosione.

### 3. Elettrogravimetria

L'elettrogravimetria (o elettrodeposizione) è il più vecchio dei metodi elettrolitici; risale infatti al 1864 ma ancora oggi trova alcune applicazioni, anche se non molto vaste, soprattutto in alcuni tipi di analisi (metalli e leghe).

Il principio è quello di realizzare delle riduzioni catodiche (molto raramente delle ossidazioni anodiche), provocando cioè la scarica quantitativa di un elemento metallico su di un catodo metallico inerte a peso noto: dall'incremento di peso del catodo, al termine del processo, si risale alla quantità di elemento scaricato e quindi

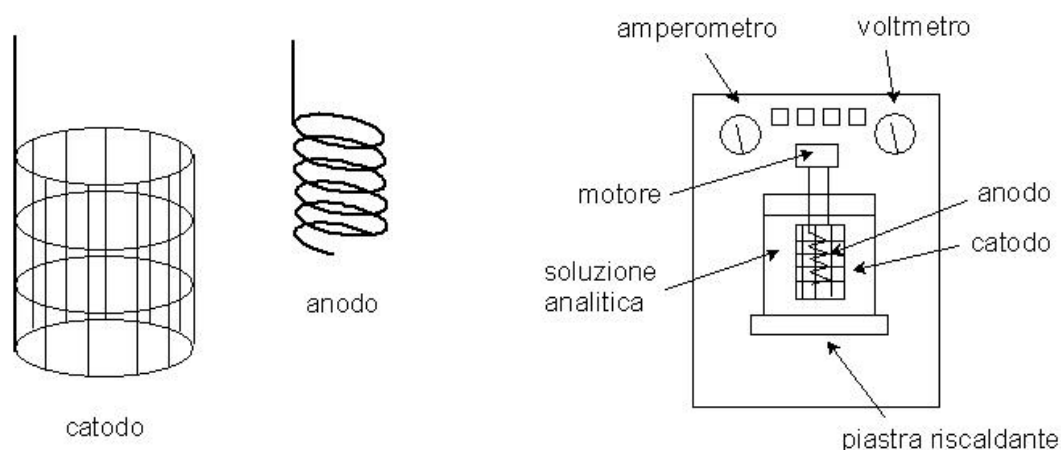
alla concentrazione della soluzione analitica di partenza. Si tratta quindi di un metodo di analisi gravimetrico in cui l'elettrolita è il reattivo precipitante, che ha il vantaggio, rispetto ai tradizionali metodi gravimetrici, di non introdurre elementi contaminanti nella soluzione in esame.

Questo metodo può essere applicato vantaggiosamente a numerosi metalli, come Cu, Ag, Zn, Sn, ecc. anche se la determinazione del Cu nelle sue leghe è una delle poche (se non l'unica) ancora in uso per analisi industriali di routine, caratterizzate da una buona sensibilità ed accuratezza.

L'elettrogravimetria permette, in alcuni casi, di realizzare delle separazioni tra metalli, depositando in modo selettivo e successivo vari elementi sullo stesso catodo. È adatta all'analisi di soluzioni non molto diluite (provenienti per esempio dall'attacco di leghe metalliche); non è invece adatta all'analisi di elementi in tracce. Richiede generalmente tempi di analisi medio-lunghi.

La d.d.p. da applicare agli elettrodi, cioè la tensione di scarica effettiva  $V_e$  può essere valutata sulla base del potenziale dell'elemento da scaricare (utilizzando la serie elettrochimica e l'equazione di Nernst), tenendo conto delle possibili sovratensioni.

### 3.1. Tipi di elettrodo



Gli elettrodi più utilizzati sono la coppia di **elettrodi di Winkler**: si tratta di una coppia di elettrodi di Pt: il catodo a forma di cilindro con le pareti costituite da una reticella di Pt; l'anodo, a spirale, ruota all'interno del catodo. L'anodo rotante, posto all'interno del catodo, garantisce un adeguato mescolamento alla soluzione sottoposta ad elettrolisi, in cui i due elettrodi sono immersi, aumentando la velocità di diffusione degli ioni al catodo e riducendo quindi i tempi di esecuzione del processo.

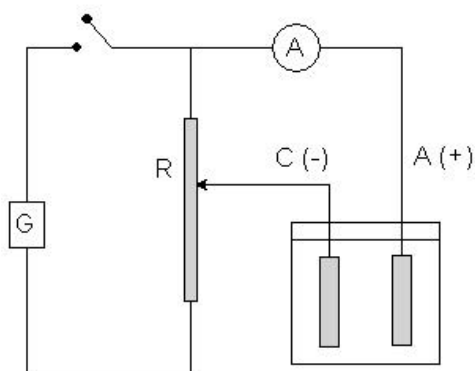
L'apparecchio che viene utilizzato, detto **banco elettrolitico**, permette anche il riscaldamento della soluzione, tramite una piastra riscaldante, sempre per ridurre i tempi dell'analisi. Si pesa inizialmente il catodo; quindi si immergono gli elettrodi nella soluzione e si collegano al banco elettrolitico, facendo passare corrente per un tempo opportuno: l'analita da dosare (per esempio il Cu contenuto in una soluzione derivante dall'attacco chimico di una lega di Cu, come bronzo o ottone) si riduce al catodo e si deposita sull'elettrodo.

Al termine del processo di elettrolisi, non si spegne subito l'apparecchio ma, con la tensione ancora applicata, occorre sollevare gli elettrodi dal becker in cui sono immersi, sostituire la soluzione con acqua distillata e solo a questo punto eliminare la d.d.p. applicata. Se l'interruzione di corrente si verificasse quando gli elettrodi sono ancora immersi nella soluzione analitica, si formerebbe una pila opposta e la sua forza controelettromotrice provocherebbe la ridissoluzione o il distacco del deposito dall'elettrodo.

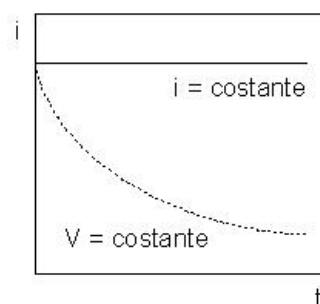
In seguito si pesa nuovamente il catodo e dall'incremento di peso si risale alla quantità di analita scaricato. Dopo lavaggio con  $\text{HNO}_3$  concentrato, che rimuove il deposito elettrolitico, il catodo è pronto per una nuova determinazione quantitativa.

### 3.2. Elettrolisi a corrente costante

Applicando la tensione di scarica effettiva  $V_e$ , che tiene conto di tutti i fattori che intervengono nell'elettrolisi, il processo inizia con una adeguata velocità ma successivamente la velocità di scarica diminuisce, perché la scarica impoverisce la soluzione della specie elettroattiva e quindi si riduce nel tempo la corrente che attraversa la cella elettrolitica; ciò allungherebbe eccessivamente il tempo necessario per completare la scarica.



banco elettrolitico



G: generatore di corrente continua

A: amperometro

R: reostato

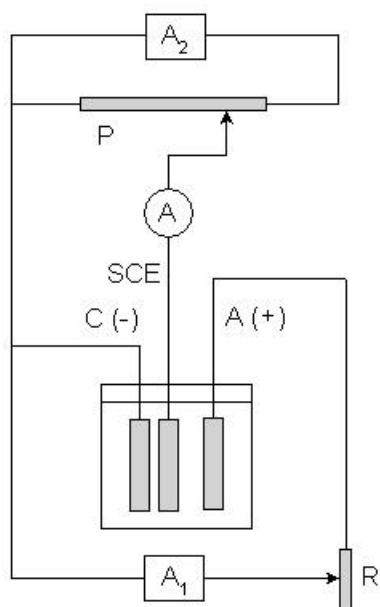
C: catodo

A: anodo

Per ovviare a questo inconveniente si può operare a  $i = \text{costante}$ , aumentando progressivamente nel corso dell'elettrolisi (specie nella parte finale), il potenziale applicato  $V$ , utilizzando l'apparecchio schematizzato. In tale apparecchio, per mezzo del reostato  $R$ , si può aumentare la d.d.p. agli elettrodi in modo programmato cioè tramite un motorino elettrico che fa scorrere il reostato sulla resistenza quando il valore della corrente  $i$  che passa nel circuito, misurato dall'amperometro  $A$ , è inferiore ad un valore prefissato dall'operatore. L'aumento progressivo di  $V$  compensa la diminuzione della velocità di scarica e quindi i tempi di elettrolisi rimangono contenuti a valori accettabili. Vi è tuttavia un inconveniente: occorre fare attenzione che il potenziale applicato non cresca fino a scaricare altri elementi presenti in soluzione, che potrebbero dare codeposizione, cioè scaricarsi insieme all'analita.

### 3.3. Elettrolisi a potenziale controllato

E' la tecnica più usata perché evita il rischio di codeposizioni di elementi indesiderati. In questo caso la cella elettrolitica contiene 3 elettrodi: l'anodo, il catodo su cui si avrà il deposito ed un terzo elettrodo di riferimento (a potenziale costante), posto vicino al catodo, che ha lo scopo di controllarne accuratamente il potenziale.



A<sub>1</sub>: alimentatore della cella elettrolitica

A<sub>2</sub>: alimentatore del potenziostato

A: amperometro

P: potenziometro

C: catodo

A: anodo

SCE: elettrodo a calomelano saturo (riferimento)

R: reostato

L'apparecchio che consente di realizzare una elettrolisi a potenziale controllato è detto **potenziostato** ed è schematizzato a fianco; si tratta di un banco elettrolitico abbinato ad un potenziometro, per il controllo del potenziale assunto dal catodo.

Quando l'apparecchio è in funzione, tramite l'amperometro  $A$  si legge il valore della corrente  $i$  che attraversa la cella elettrolitica, che deve rimanere superiore ad un valore prefissato, mentre ovviamente tenderebbe a diminuire nel tempo

Quando il valore della corrente  $i$  scende al di sotto del valore minimo, tramite il reostato  $R$  che si sposta sulla resistenza tramite un motorino elettrico, viene aumentata la d.d.p. agli elettrodi ma agendo solo sul potenziale dell'anodo; il potenziale del catodo rimane costante e viene controllato in un campo di pochi mV tramite il potenziometro, la cui cella di misura è costituita dal catodo e da un elettrodo a potenziale costante (per esempio l'elettrodo SCE). In tal modo la corrente che attraversa la cella rimane pressoché costante ma anche il potenziale del catodo rimane rigorosamente invariato. Il continuo controllo esercitato sul potenziale assunto dal catodo permette di evitare fenomeni di scarica di elementi indesiderati e di codeposizione.