

Principali aspetti nella modellizzazione di una cella elettrolitica: effetto dei parametri coinvolti

Studio delle anomalie

Analisi teorica: Prof. Ing. Michele Di Lecce

Campagna sperimentale : Prof. Ing. Ugo Abundo

In questo report si analizzano i principali aspetti del comportamento di una cella elettrolitica, al fine di trarne un successivo modello coerente che inquadri il ruolo dei parametri coinvolti, operativi e di stato, nella complessità della risposta alle condizioni di esercizio.

I dati della campagna sperimentale (**più di 400 prove strutturate**) condotta variando le tensioni interelettrodiche, le superfici elettrodiche esposte, la distanza interelettrodica, la temperatura, la concentrazione di elettrolita, leggendo la conseguente intensità di corrente circolante e rilevando le eventuali scintillazioni al catodo e le onde elettromagnetiche emesse (frequenza e intensità) mostrano diversi aspetti anti intuitivi.

Sarà compito di un successivo report accordare i fenomeni concomitanti, e spesso antagonisti, al fine di ottenere un *modello dei meccanismi*, con alcuni parametri da stimare mediante prove ad hoc, utilizzabile come strumento *previsionale* per la progettazione e l'esercizio di apparati a plasma elettrolitico.

Ad un classico schema di cella elettrolitica e relativo sistema di alimentazione, viene aggiunto, in parallelo agli elettrodi, un circuito RC serie dotato di carico (una lampada), ai cui estremi viene monitorata la tensione alternata generata, che **accende la lampada**.



I quattro grafici che seguono, contengono ciascuno almeno un fenomeno anti intuitivo (anomalie).

Nel Grafico 1 si mostra la presenza del fenomeno di *inversione* che da' luogo alla cosiddetta "resistenza negativa". Sopra una temperatura di circa 65 °C , corrispondentemente alla zona di inizio emissioni elettromagnetiche dalla cella, al **crescere** della tensione corrisponde una **diminuzione** della corrente circolante : diversi autori riportano tale condizione come necessaria per estrarre energia elettrica dalle oscillazioni naturali del plasma.

Nel grafico 2 si mostra la presenza dello stesso fenomeno in una situazione a diversa concentrazione di elettrolita.

Nel Grafico 3 si indaga sull'influenza della distanza tra gli elettrodi, rilevando un miglior passaggio di corrente a maggiore distanza interelettrodica.

Nel Grafico 4 si mostra la conseguenza della variazione di concentrazione dell'elettrolita: la corrente decresce al crescere della concentrazione.

[Nel Foglio Excel allegato sono riportati i dati relativi agli esperimenti della campagna.](#)

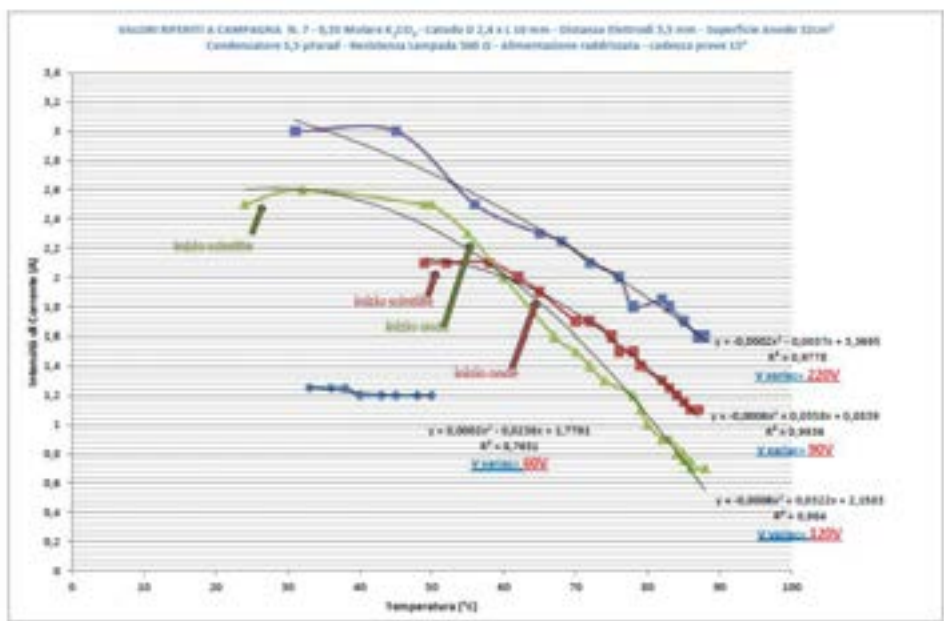


grafico 1

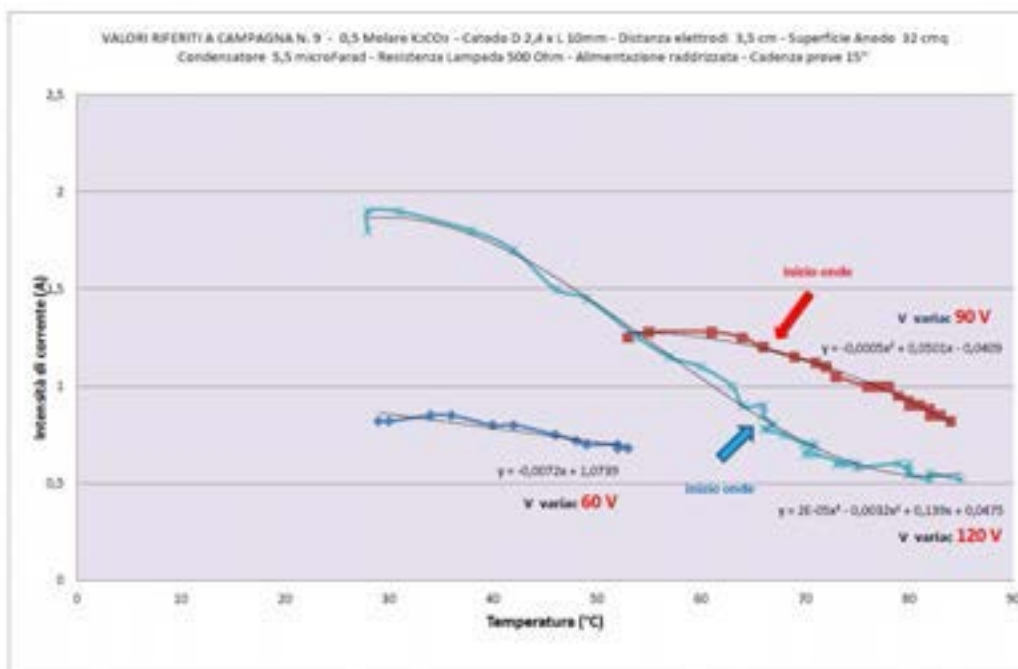


grafico 2

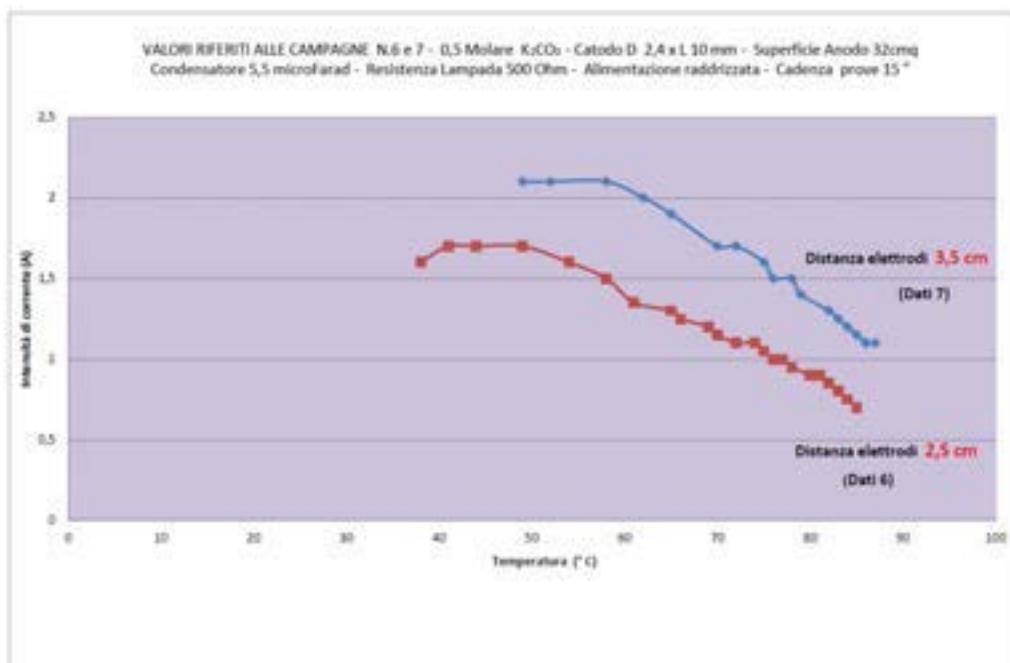


grafico 3

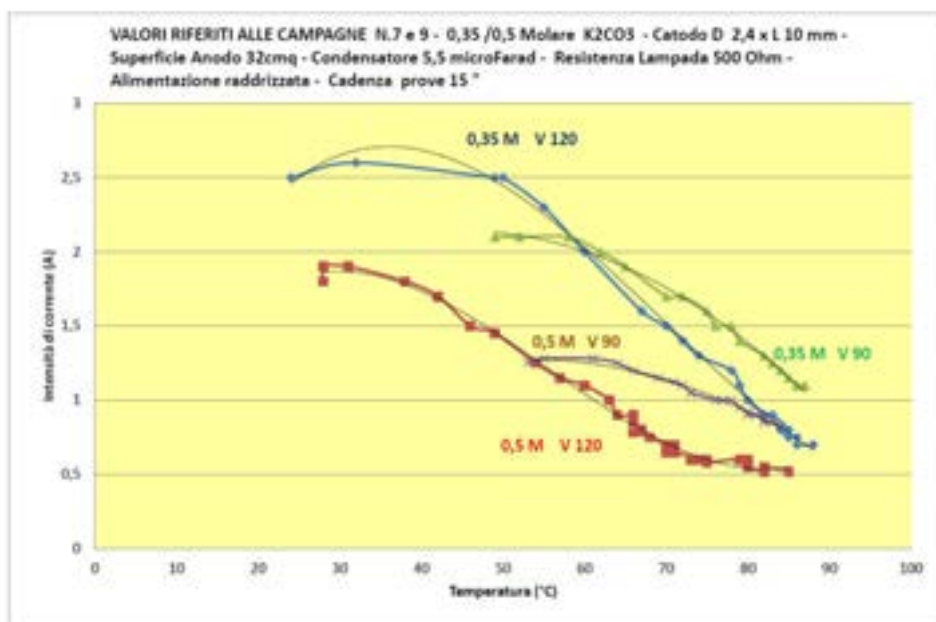


Grafico 4

PER LEGGERE I DATI NUMERICI SPERIMENTALI:

CLICCARE QUI

Quattro annotazioni sulla fase pre-scintilla.

Nota: la numerazione delle formule non è sequenziale in quanto segue la numerazione del rapporto generale in corso di elaborazione.

Prima annotazione: la configurazione della cella.

1. Configurazione della cella elettrolitica: teorie sulla conduzione in fase pre-scintilla

Applicando una ddp V agli elettrodi immersi in una soluzione elettrolitica e distanti “ d ” fra di loro, dopo la breve accelerazione si stabilisce l’equilibrio fra forza dovuta al campo elettrico ($F_e=eE=eV/d$) e forza viscosa agente sulla nuvola di solvente che segue lo ione, di carica “ z ” nella corsa verso il potenziale opposto.

Dato il basso Reynolds, la forza viscosa segue la legge di Stokes $F_v=(6\pi\eta r)v$, con “ r ” raggio della nuvola trascinata e “ v ” velocità. All’equilibrio delle forze (elettrica e viscosa) la velocità, detta “di deriva”, vale

$$v_d = zeE/6\pi\eta r=(zeV/d)/6\pi\eta r \quad (1)$$

*Nota: $[zeV/d=C*V/m]$; $\eta=[N/m^2*s]$; $[r=m]$: $v=[C*V/(m*N/m^2*s*m)]=[C*V]/[N*s]=J/[N*s]=[m/s]$*

E' definita mobilità la velocità di deriva per unità di campo elettrico ($u=v_d/E$). Le tabelle forniscono, in 10^{-4} cm/s e sotto il campo di 1 V/cm, le seguenti mobilità:

	H^+	OH^-	Na^+	K^+
18°C	33,0	18,2	4,5	6,7
25°C	36,3	20,0	5,0	7,6

Dati americani più recenti forniscono valori maggiori, ma solo del 9-10 %. L'ordine di grandezza, a parte H^+ ed OH^- , è comunque di circa $5-7 \cdot 10^{-4}$ cm²*V⁻¹*s⁻¹, valore in linea con le previsioni teoriche.

Tempi di percorrenza: sotto una ddp di 50 V e distanza elettrodi L=5 cm (reattori utilizzati in laboratorio) il campo è $E=50/5=10$ V/cm. La velocità degli H^+ è $v_d=u \cdot E=33 \cdot 10^{-4} \cdot 10=0,33$ cm/s; il tempo di raggiungimento dell'anodo è $t=5\text{cm}/0,33\text{ cm/s}=152\text{ s}=2,5$ min, mentre l' OH^- impiegherebbe $152 \cdot 33/18,2=276\text{ s}$, 4,6 minuti, e lo ione K^+ impiegherebbe $152 \cdot 33/6,7=748\text{ s}=12,5$ min: il metallo alcalino, benché lo ione abbia la stessa carica dell' H^+ , rende conduttrice la soluzione ma è molto più lento.

Macroscopicamente, applicando una ddp V a due elettrodi immersi ed affacciati, distanti L e ciascuno di superficie S, la corrente circolante è $i = V/R = V/(S \cdot \rho/L) = V \cdot L/(S \cdot \rho)$, dove ρ è la resistività, inverso della conducibilità λ .

Nel caso di schema alla Mizuno, ove si innesca la descritta reazione esotermica, la superficie dell'anodo è maggiore della superficie del catodo (da 6 a 20 volte e più). Occorre quindi uno schema dedicato.

2. Schema dedicato

Sia L la distanza anodo-catodo, r_0 ed $r_L = \alpha \cdot r_0$ la dimensione del catodo; si può supporre in prima approssimazione che il raggio del flusso di ioni vari linearmente fra anodo e catodo, una sorta di cono a stringersi, con asse più o meno curvato dalla configurazione del reattore.

In queste condizioni il raggio a distanza x dall'anodo segue la legge $r(x) = r_0 \cdot [1 - (1-\alpha) \cdot x/L]$.

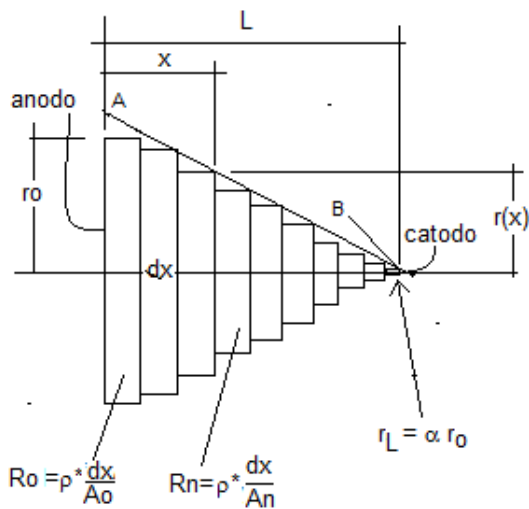
La resistenza elettrica fra anodo e catodo è la somma $R_{tot} = R_0 + R_1 + R_2 + \dots + R_L$ delle resistenze elettriche delle sfoglie cilindriche di spessore dx e area $A(x) = \pi \cdot r(x)^2 = \pi \cdot r_0^2 \cdot [1 - (1-\alpha) \cdot x/L]^2$

Ciascuna di esse vale $R_x = \rho \cdot dx / A(x)$ e la resistenza totale è data dall'integrale esteso fra 0 ed L:

$$R_{tot} = \int_0^L \rho \frac{dx}{A(x)} = \rho / \pi r_0^2 \cdot \int_0^L \frac{dx}{[1 - (1-\alpha) \cdot \frac{x}{L}]^2} = \rho L / (\pi r_0^2 \alpha) \quad (2)$$

In genere il catodo è una barra di W di raggio r_L e l'anodo è costituito da spire o griglia in inox, con definito rapporto β fra le rispettive superfici immerse ($\beta = S_{anodo} / S_{catodo}$). Assumendo un raggio fittizio r_0 tale che $S_{anodo} = \pi r_0^2$, si ha che $\beta = [\pi r_0^2 / \pi r_L^2 = r_0^2 / r_L^2 = r_0^2 / (\alpha r_0)^2] = 1/\alpha^2$ e quindi $\alpha = (1/\beta)^{0,5}$. Da cui $S_{anodo} (= \beta \cdot S_{catodo}) = S_{catodo} \cdot 1/\alpha^2$. La (2) diventa allora: $R_{tot} = \rho L / (\alpha S_{anodo}) = \rho L / [(1/\beta)^{0,5} S_{catodo} \cdot \beta]$ ed infine:

$$R_{tot} = \rho L / (S_{catodo} \beta^{0,5}) \quad (2')$$



r: raggio

R: resistenza elettrica in Ω

$$R_{tot} = R_0 + R_1 + R_2 + \dots = \rho \frac{dx}{A_0} + \rho \frac{dx}{A_1} + \rho \frac{dx}{A_2} + \dots =$$

$$= \rho \int_0^L \frac{1}{A(x)} dx = \frac{\rho}{\pi r_0^2} \int_0^L \frac{1}{\left(1 - \frac{1-\alpha}{L} x\right)^2} dx =$$

$$= \boxed{R_{tot} = \frac{\rho}{\pi r_0^2} \frac{L}{\alpha}}$$

(la resistenza diminuisce con il quadrato del diametro dell'anodo e aumenta linearmente con la diminuzione di α , rapporto catodo/anodo)

$$A(x) = \pi r(x)^2$$

$$r(x) = r_0 \left(1 - \frac{1-\alpha}{L} x\right) \quad (\text{diminuzione lineare del diametro del flusso di ioni})$$

La retta per A-B ha equazione $(y-r_0)/(r_L-r_0) = (x-0)/(L-0)$ e quindi $y=r(x) = (r_L - r_0) x/L + r_0 = (\alpha r_0 - r_0)x/L + r_0 = r_0 [1 - (1-\alpha) x/L]$

$$A(x) = \pi r_0^2 \left(1 - \frac{1-\alpha}{L} x\right)^2$$

Ad esempio: con catodo di diametro 2 mm, immerso per 3 mm e distante $L=5\text{cm}=50\text{ mm}$ dall'anodo, la superficie immersa è $3,14 \cdot 2^2/4 = 9,42\text{ mm}^2$, diciamo $S_c=10\text{ mm}^2$ date le approssimazioni.

L'anodo del reattore (serie 11.x) è costituito di 5 spire avvolte su diametro 35 mm; ogni spira è lunga pertanto $l=3,14 \cdot 35=110\text{ mm}$; il diametro del filo è di 0,5 mm e quindi il perimetro del filo è $3,14 \cdot 0,5=1,57\text{ mm}$; la superficie immersa è allora $1,57 \cdot 110=173\text{ mm}^2$, diciamo $S_a=180\text{ mm}^2$.

Il rapporto fra le superfici è $S_a/S_c=180/10=\beta=18$ e $\beta^{0,5}=4,24$.

Supponiamo una soluzione di 10 g/l di Na_2CO_3 (circa 0,1 molare), la cui conducibilità è circa $\Lambda=0,07/\Omega\text{cm}$.

La (2') in tal caso fornisce: $R_{tot} = \rho L / (S_c \beta^{0,5}) = (1/0,070)\ \Omega \cdot (10\text{mm}) \cdot 50\text{mm} / [10\text{mm}^2/4,47] = 151\ \Omega$, valore del tutto compatibile con i valori sperimentali rilevati (R è dell'ordine dei 100-150 Ω a freddo).

Il volume del tronco di cono, se L è sufficiente lungo rispetto a r_L , è $\text{vol} = r_0^2 \cdot \pi \cdot L/3 = L \cdot A_0/3 = L \cdot \beta \cdot S_c/3$.

Il rapporto $L/(S_{catodo} \beta^{0,5})$, è in realtà **difficilmente calcolabile**, non tanto per questione di precisione nelle misure, quanto per i fenomeni che coinvolgono lo strato superficiale, o parte di esso, degli elettrodi nel corso dell'elettrolisi. E' possibile tuttavia risalire ad esso in via sperimentale.

Si pongono due elettrodi identici di W nella soluzione a concentrazione assegnata (ad esempio 0,2 M), a distanza **prefissata**, ad esempio 5cm, ed immersi ad esempio per 8 cm ($L_{5,8}=50\text{ mm}$).

La superficie esposta è data da $S_{5,8} = \pi \cdot \phi \cdot 80\text{ mm}^2$, con ϕ diametro dell'elettrodo (in genere 2,3 mm).

Si fornisce ora una dpp definita, ad esempio 20V. Si legge all'amperometro la corrente circolante (i) e si calcola immediatamente la resistenza interna ($R_{20} = V_{20}/i_{20}$). E' chiaro che si ha $R_{20} = \rho \cdot L_{5,8} / S_{5,8}$.

Si attende ora il raffreddamento della soluzione e si pongono in soluzione gli elettrodi **destinati all'innescio** della reazione, con superfici diverse fra di loro, di cui è ignoto $L/(S_{catodo} \beta^{0,5})$.

Si fornisce ora **la stessa ddp** (ad esempio i 20V) ai morsetti e si misura la nuova resistenza R_{tot} . E' chiaro che ρ è identica in quanto non si è né innescata la reazione, né si è avuto cambio di temperatura.

Facendo il rapporto fra R_{20} e la (2') si ottiene:

$$(\rho * L_{5;8}/S_{5;8}) / [\rho L/(S_{catodo} \beta^{0,5})] = R_{20} / R_{tot} \quad (3)$$

Da cui, semplificando ρ , si ottiene:

$$L/(S_{catodo} \beta^{0,5}) = (L_{5;8}/S_{5;8}) * R_{tot} / R_{20} \quad (4)$$

Si noti che tale procedura **non richiede** alcun modello di spiegazione del meccanismo di conducibilità, né alcuna misura geometrica complessa. Appare ovvio che maggior precisione si ottiene incrementando la ddp, ma ciò **può essere ingannevole**: possono verificarsi fenomeni elettrochimici connessi alla sovratensione.

Determinato il prodotto $L/(S_{catodo} \beta^{0,5})$ è allora possibile determinare una distanza “fittizia” L_{equiv} e una superficie elettrodica “fittizia” – uguale per i due elettrodi - S_{equiv} da utilizzare nei calcoli di conducibilità, che corrispondano cioè alla relazione

$$i = V * \lambda * S_{equiv} / L_{equiv} \quad (5)$$

Scrivendo la (5) come $R (=V/i) = \rho * L_{equiv} / S_{equiv}$ (legge di Ohm) e uguagliandola con la (2') si ottiene:

$$L_{equiv}/S_{equiv} = L/(S_{catodo} \beta^{0,5}) \quad (5')$$

La precedente sarà utilizzata in seguito senza altre specificazioni, indicando L_{equiv} semplicemente con “**d**”, distanza “fittizia” fra gli elettrodi.

Seconda annotazione: l'effetto Joule.

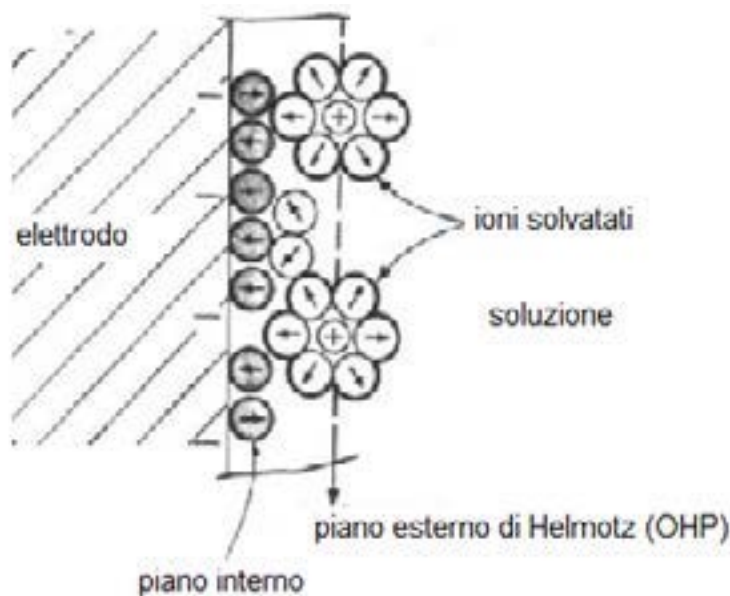
1. Capacità del doppio strato

Definita OHP la linea che delimita il piano esterno di Helmholtz, e IHP la linea che congiunge i centri degli ioni liberi, lo spazio fra superficie catodica e ioni a contatto genera una capacità definita C_{Met} ; lo spazio fra ioni a contatto e IHP genera una capacità definita C_{Gouy} ; lo spazio fra IHP e OHP genera la capacità C_{Helm}

Nel modello di Stern, dunque, la capacità totale del doppio strato è data da:

$$1/C = 1/C_{Helm} + 1/C_{Gouy} + 1/C_{Met} \quad (10)$$

Il contributo di C_{Met} è trascurabile; C_{Helm} cresce con la concentrazione, C_{Gouy} è indipendente dalla concentrazione. Per soluzioni concentrate *in pratica* $C = C_{Helm}$, mentre per soluzioni molto diluite – ma **non** è il nostro caso – $C = C_{Gouy}$. Lo schema seguente è una semplificazione visiva del modello di Stern.



Il modello funziona bene, secondo le misure effettuate con il metodo di Lippmann, con ioni tipo Na^+ (e quindi, presumibilmente, con K^+ e H^+).

In sostanza: lo ione richiamato dal campo trascina la sfera di idratazione e raggiunge la linea OHP; superata questa le molecole d'acqua collidono con quelle orientate dall'elettrodo; a quel punto si creerebbe un "buco" sulla superficie di OHP e lo ione solvatato entrerebbe nello strato; la sfera di idratazione non riuscirebbe invece a penetrare; lo ione verrebbe allora *adsorbito* dalla superficie catodica con il seguente meccanismo: nell'atto di superare la linea OHP lo ione si libera della parte di nuvola *compresa fra ione e catodo* e poi, libero, viene adsorbito da questo; la nuvola è rilasciata indietro e migra in senso opposto.

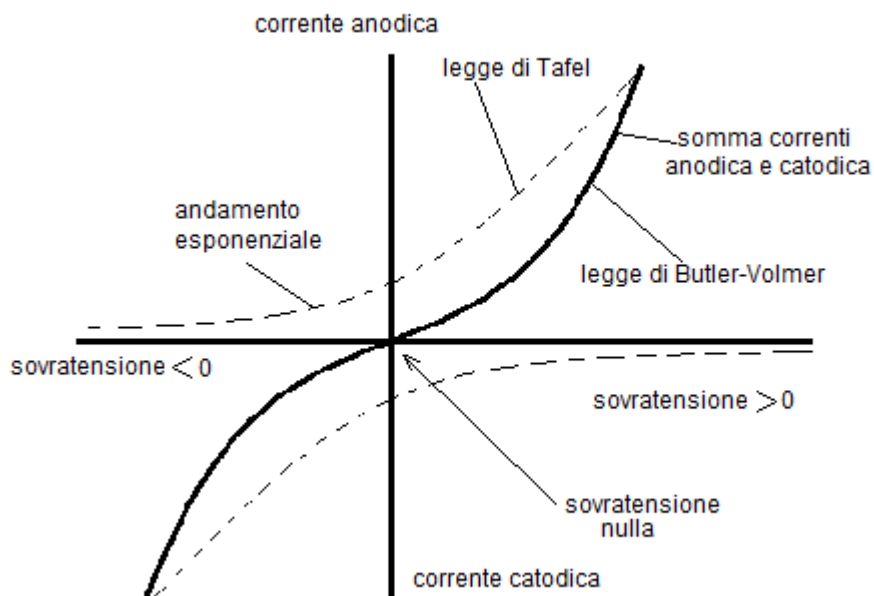
Dati i potenziali elettrochimici, è lo ione H^+ a superare OHP, mentre gli ioni dei metalli alcalini continuano a portare carica senza entrare (precisamente “lacune” di elettroni).

Ora si verifica che la rimozione della nuvola di solvente richiede lavoro, che si dimostra essere tanto maggiore quanto più è piccolo lo ione. Infine per rimuovere le molecole di acqua dalla superficie catodica occorre altro lavoro. Questo dipende dalla interazione fra metallo e ione.

Ione	Interazione ione-elettrodo ΔH	Interazione acqua-eletr. ΔH	Interazione ione-acqua ΔH	(kcal/mole)
Na^+	-49,1	28,1	39,5	
K^+	-48,2	21,1	33,9	

Come si vede, le variazioni di entalpia sono **sostanzialmente identiche**: per quanto riguarda il doppio strato, cioè, il comportamento di carbonato di sodio e di carbonato di potassio sono analoghi.

In condizioni di *sovratensione*, definita come $\Delta V = V(i) - U^0$ (con V ddp ed U^0 potenziale di elettrodo all'equilibrio, calcolabile con la relazione di Nernst a partire dai potenziali standard, con $\Delta V > 0$, per le celle elettrolitiche), valgono le due relazioni di Butler-Volmer (valori bassi di sovratensione) o la legge di Tafel (valori alti di sovratensioni), di cui si riporta un grafico **qualitativo** classico.



2. Effetto Joule nella soluzione alcalina

Applicando una ddp ai capi di un conduttore metallico, quest'ultimo si scalda.

Il motivo è chiaro da tempo: le cariche elementari, cioè gli “elettroni”, sono soggette al campo elettrico ai capi del conduttore; il campo genera una forza ($e \cdot E$), che accelera le particelle.

Se il conduttore è lungo “ d ”, il campo è $E = V/d$. La forza agente sulla carica elementare è $e \cdot (V/d)$, ed il lavoro compiuto *su ciascuna* carica è $L_i = e \cdot (V/d) \cdot d = e \cdot V$. La velocità della carica elementare si dovrebbe avere da $\frac{1}{2} m \cdot v^2 = eV$, cioè dovrebbe essere $v = \sqrt{2eV/m}$. Il calcolo conduce a **valori abnormi**.

Infatti le cariche non accelerano secondo la $F=ma$ che per un breve istante. Si pongono invece, secondo gli esperimenti di Ohm, ad una velocità costante, detta di deriva, molto bassa, dell'ordine **1 mm/s**.

Dunque l'energia fornita dal campo viene in gran parte *dissipata*. Ciò ha portato a concludere che le cariche in realtà urtano le particelle che compongono il reticolo metallico, cedendo parte dell'energia cinetica e provocando un aumento dell'agitazione termica interna. E' questa la causa del riscaldamento di Joule.

Nella soluzione elettrolitica il fenomeno **appare simile**. La velocità raggiunta dai portatori di carica è la sola velocità di deriva v_d , molto più bassa di quella calcolata con la relazione $v = \sqrt{2 \cdot e \cdot V/m}$, che sarebbe invece adatta **nel vuoto** (a parte il raggiungimento di velocità relativistiche):.

L'attrito di Stokes (*e anche il movimento dello ione all'interno della nuvola di dipoli associata, anch'esso generatore di attrito*) rallenta invece la corsa.

Dunque, in condizioni di pre-scintilla la soluzione si scalda *per l'attrito interno* subito dagli ioni in movimento, a cui è sottratta - via via - parte dell'energia cinetica conferita dal campo elettrico (*a margine: l'attrito interno è dovuto agli urti fra le molecole, il quale ne aumenta l'agitazione casuale, quindi aumenta la temperatura; il moto casuale si sovrappone infine a quello dovuto al campo che muove gli ioni solvatati; è l'argomento risolto abilmente da Einstein e dalle reazioni che via ne seguirono*).

Ciò spiega perché la soluzione, ad esempio, di K_2CO_3 a 0,2 M, *si scalda prima* della soluzione più diluita: a pari ddp ai morsetti della cella, nella soluzione concentrata è maggiore il flusso di ioni solvatati e quindi maggiore la forza di attrito per unità di volume. Uno schema di **calcolo semplificato** è il seguente.

In condizioni adiabatiche, il lavoro del campo elettrico può dividersi in tre parti:

- una parte genera aumento quasi immediato dell'energia cinetica degli ioni, che acquistano la velocità di deriva v_d ; neutralizzati dagli elettrodi, vengono sostituiti da nuovi ioni a loro volta accelerati;
- negli istanti successivi all'accelerazione, una parte del lavoro è **dissipato in attrito** interno, che quindi genera una **equivalente quantità di calore** (l'attrito fra le particelle fluide è in effetti aumento di agitazione termica, cioè di temperatura).
- una ultima parte provoca l'elettrolisi dell'acqua in H_2 e O_2 (se la soluzione è alcalina).

Chiamo queste tre parti ΔQ_1 , ΔQ_2 e ΔQ_3 . La loro somma è pari all'energia elettrica fornita.

Nel tempo dt si ha, per ciascuno ione: $\Delta Q_1 = \frac{1}{2} m v_d^2$; $\Delta Q_2 = F_{viscosa} \cdot dx$.

La velocità di deriva, per ione di carica elementare, è data dalla legge di Stokes: $v_d = (e \cdot \Delta V / L) / 6\pi\eta r$.

La forza viscosa, all'equilibrio, è data da $F_{viscosa} = (6\pi\eta r) \cdot v = e \cdot \Delta V / d$, dove ΔV è la sovratensione **nella soluzione**, già definita, al netto delle cadute ohmiche nel doppio strato.

Dunque $\Delta Q_1 = \frac{1}{2} m \cdot e \cdot (\Delta V / d)^2$, mentre ΔQ_2 è dato da:

$$\Delta Q_2 = e \cdot (\Delta V / d) \cdot dx = e \cdot (\Delta V / d) \cdot v_d \cdot dt = e \cdot (\Delta V / d) \cdot u \cdot (\Delta V / d) \cdot dt \quad (11)$$

$$\Delta Q_2 = e \cdot u \cdot (\Delta V/d)^2 \cdot dt \quad [\text{J/ione}] \quad (11')$$

[Congruenza: $C/\text{ione} \cdot \text{cm/s} \cdot V/\text{cm} \cdot s = C \cdot V/\text{ione} = J/\text{ione}$]

L'energia fornita alla soluzione nel tempo dt è pari a $W \cdot dt = V \cdot i \cdot dt$; quindi

$$\Delta Q_3 = V \cdot i \cdot dt - (\Delta Q_1 + \Delta Q_2) \quad (12)$$

Calcoliamo l'incremento di temperatura dato da ΔQ_2 , cioè dall'attrito.

Alla sovratensione ΔV è associato il campo $\Delta V/d$ (e non V/d , a causa della caduta ohmica).

Se è il lavoro dato dalla (11) a generare l'effetto Joule allora, sempre per ogni carica elementare:

$$\Delta Q_2 = e \cdot u \cdot (\Delta V/d)^2 \cdot dt \quad [\text{J/ione}] \quad (13)$$

E quindi, per "n" cariche:

$$Q_{\text{joule}} = n \cdot \Delta Q_2 = n \cdot u \cdot e \cdot (\Delta V/d)^2 \cdot dt \quad [\text{J}] \quad (14)$$

Il numero n di ioni in soluzione è pari alla concentrazione ionica per N_{Avog} per il grado di dissociazione α , moltiplicato per G_{cono} , litri (cioè kg) contenuti nel cono fra gli elettrodi:

$$n = \alpha \cdot c_{\text{mol}} \cdot N_{\text{Avog}} \cdot G_{\text{cono}} \quad (15)$$

La massa G_{cono} di soluzione coinvolta dalla migrazione viscosa (cioè quella **contenuta nel tubo conico**, ad asse curvilineo, compreso fra i due elettrodi di superficie diversa), **si scalda** di $\Delta T_{dt} = (T_{t+dt} - T_t)$.

Il lavoro dissipato nella soluzione, **per l'attrito** degli ioni migranti nel cono, è:

$$Q_{\text{joule}} = \alpha \cdot c_{\text{mol}} \cdot N_{\text{Avog}} \cdot G_{\text{cono}} \cdot e \cdot u \cdot (\Delta V/d)^2 \cdot dt \quad [\text{J}] \quad (16)$$

[Congruenza: $\text{moli/litro} \cdot \text{ioni/mole} \cdot \text{dm}^3 \cdot (C/\text{ione}) \cdot (\text{em}/s) \cdot (V/\text{em}) \cdot s = C \cdot V = J$]

Nella soluzione sono però presenti cariche positive e negative, tutte 1-valenti, e la (16) diventa:

$$Q_{\text{joule,tot}} = \alpha \cdot c_{\text{mol}} \cdot N_{\text{Avog}} \cdot G_{\text{cono}} \cdot e \cdot (\Delta V/d)^2 \sum (u^+ + u^-) \cdot dt \quad [\text{J}] \quad (17)$$

Tale calore, generato in G_{cono} , si distribuisce nell'intera soluzione, di massa G , che si scalda di $\Delta T'$, allora:

$$Q_{\text{joule,tot}} = c_p \cdot G \cdot (T'_{t+dt} - T_t) \quad [\text{J}] \quad (18)$$

Confrontando la (17), calore prodotto nel cono, con la (18), calore distribuito alla soluzione, si ha:

$$\alpha \cdot c_{\text{mol}} \cdot N_{\text{Avog}} \cdot G_{\text{cono}} \cdot e \cdot (\Delta V/d)^2 \sum (u^+ + u^-) \cdot dt = c_p \cdot G \cdot (T'_{t+dt} - T_t) \quad (19)$$

$$(T'_{t+dt} - T_t)/dt = (G_{\text{cono}}/G) \cdot [\alpha \cdot c_{\text{mol}} \cdot N_{\text{Avog}} \cdot e \cdot (\Delta V/d)^2 \sum (u^+ + u^-)]/c_p \quad (20)$$

Congruenza: $[\text{Moli}/\text{dm}^3 \cdot \text{ioni/mole} \cdot C/\text{ione} \cdot \text{em}/s \cdot V/\text{em} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}/J = C \cdot V \cdot \text{K}/J \cdot s = \text{K}/s]$

In realtà nella soluzione il campo elettrico è $\Delta V/(d-2\zeta)$, assumendo che ciascun doppio strato abbia spessore pari alla lunghezza di Debye; scrivere $E=\Delta V/d$, equivale a trascurare tale spessore nel calcolo di d , e serve a poter confrontare il modello con i dati tabellati in funzione di V ai morsetti di cella; tuttavia anche ΔV non è uguale a V , a causa della presenza dei doppi strati agli elettrodi, nei quali c'è caduta ohmica.

Si nota che $\alpha^*c_{mol} * N_{Avog} * e * \sum (u^+ + u^-) = \lambda_{reale} = \lambda_{ideale} / \beta_\lambda$ (con β_λ di Bjerrum), perciò la (20) diventa::

$$(T'_{t+dt} - T_i) / dt = (\lambda_{id} / \beta_\lambda) * [(G_{cono} / G) * (\Delta V / d)^2] / c_p \quad [^\circ K/s] \quad (21)$$

Sinteticamente (la formula è vittima di due approssimazioni, cioè lo spessore del doppio strato e la caduta ohmica agli elettrodi, ma è in effetti facile da memorizzare e da usare):

$$\Delta T'_{soluz} / dt = \lambda * (G_{cono} / G) * E^2 / c_p \quad [^\circ K/s] \quad (22)$$

Nello schema di cui all' **Appendice D**, il volume di G_{cono} è $V_{cono} = L * \beta * S_c / 3$ e quindi $G_{cono} = \gamma * L * \beta * S_c / 3$, dove $\beta = S_{anod} / S_{catd}$, mentre G totale nel reattore è $G = \gamma * X$ (litri di soluzione), con $\gamma = 1 \text{ kg/dm}^3$. Cioché

$$(G_{cono} / G) = L * \beta * S_c / (3 * X) \quad [adimens] \quad (23)$$

Guardando le formule **ottenute** si nota:

- la sovratensione ΔV genera riscaldamento, a pari ddp, crescente **con la mobilità** ionica (u), con il quadrato della *diminuzione di distanza* fra gli elettrodi
- dato che la sovratensione dipende direttamente (*a parte le cadute di tensione negli elettrodi e nel doppio strato di Stern, non irrilevanti*) dalla ddp V applicata ai morsetti, dipende anche sostanzialmente **dal quadrato della tensione** fornita.

Guardando invece la (22) si nota la dipendenza diretta *dalla conducibilità* (quindi dal coefficiente di Bjerrum), e **dalla conformazione** ($L * \beta * S_c$) della coppia di elettrodi immersi.

La legge di Ohm, trattando la soluzione come fosse un conduttore metallico, darebbe $W = V * i$, a cui corrisponderebbe un riscaldamento $W * dt = c_p * G * \Delta T'$, cioè $\Delta T'' = W dt / G c_p$.

L'uguaglianza di ΔT e $\Delta T'$ si ha solo quando i due elettrodi sono uguali e si affacciano sull'intera soluzione, cosa equivale a porre $\beta = 1$ e $G_{cono} = G$, mentre è chiaro che più G è grande meno la soluzione si scalda.

Esempio di calcolo: assumo ddp = $V = 40V$; sovratensione dopo il doppio strato $\Delta V = 30V$ (caduta ohmica nel doppio strato $10V$; $d = 8\text{cm}$; conducibilità reale $(\lambda / \beta_\lambda) = 0,0705 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (10 g/litro di Na_2CO_3 a 18°C). Soluzione nel reattore **0,5 litri**.

Supponiamo che l'amperometro, a $40V$, misuri **1,5 A**, valore tipico. La resistenza della cella è $40/1,5 = 26,7 \text{ } \Omega$.

Il catodo di tungsteno abbia diametro 1,6 mm ($p = 1,6 * \pi = 5\text{mm}$) e sia immerso per 2 cm nella soluzione, cioè $S_{catodo} = 5 * 20 = 100 \text{ mm}^2$. Questo significa che $26,7 \text{ } \Omega = 1 / \lambda * L / (S_{catodo} \beta^{0,5})$.

Se, come ipotizzato, $d = L = 8 \text{ cm}$, allora $\beta^{0,5} = 8\text{cm} * 10^4 \text{ } \Omega \text{cm} / (705 * 1,0\text{cm}^2 * 26,7\text{ } \Omega) = 4,25$ e $\beta = 4,25^2 = 18,1$: l'anodo ha superficie *equivalente* $S_{anodo} = 18,1 * 100 = 1.810 \text{ mm}^2$.

Come si vede il calcolo, conoscendo λ , L e S_{catodo} , è immediato e discende **dalla sola lettura di V ed i** .

Ancora: $G_{cono} / G = 8 \text{ cm} * 18,1 * 1\text{cm}^2 / (3 * 500\text{cm}^3) = 0,0965$ (il volume coinvolto dai portatori di carica è dunque circa l'1%). $\Delta T_{dt} / dt = (0,0705 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) * (30V * 30V) / (8^2 \text{cm}^2) / 4.186 \text{ J/dm}^3 \text{ } ^\circ\text{K} = 0,237 \text{ } ^\circ\text{K/s}$.

Significa che fornendo 40V alla cella di elettrodi distanti 8 cm la soluzione **contenuta nel cono** si scalda di $0,237 \cdot 60 = 14,2 \text{ }^\circ\text{K/min}$. La soluzione si scalda invece di $14,4 \cdot 0,0965 = 1,37 \text{ }^\circ\text{K/min}$.

Direttamente dalla (22) si ricava che la soluzione (0,5 litri) si scalda di: $\Delta T'_{\text{soluz}}/dt = \lambda \cdot (G_{\text{cono}}/G) \cdot E^2/c_p = [(0,0705 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) \cdot 0,0965 \cdot 30^2 \text{V}^2 / 8^2 \text{cm}^2] / 4.186 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot 1000 \text{cm}^3 = 0,0228 \text{ }^\circ\text{K/s} = 1,37 \text{ }^\circ\text{K/min}$ (a semplice conferma della sequenza dei passaggi). In **20 minuti** si porta perciò da $T_0 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ a $T' = 18 + 1,37 \cdot 20 = 43 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tale conclusione è **puramente indicativa**, sia perché scaldandosi aumenta la dissociazione ionica, corretta da un coefficiente di temperatura già tabulato, sia perché le dimensioni e la caduta ohmica nel doppio strato sono determinabili solo sperimentalmente (e da essi dipende la sovratensione), sia perché all'aumento della dissociazione aumenta il pH e la conducibilità ne dipende (curva di Bjerrum).

Se trattiamo la soluzione come un conduttore metallico, soggetto alla legge di Ohm, quindi senza “doppi strati” ecc., risulta che l'energia fornita in un secondo è $40\text{V} \cdot 1,5\text{A} \cdot 1\text{s} = 60 \text{ J}$, a cui corrisponderebbe un riscaldamento di $\Delta T/s = 60\text{J} / 0,5\text{dm}^3 / 4.186 \text{ J}/(\text{K dm}^3) = 0,287 \text{ }^\circ\text{K/s}$, cioè ben $0,287 / 0,0228 = 13$ volte di più.

La quantità ΔQ_1 (quota di energia fornita assorbita per conferire energia cinetica alle particelle è del tutto trascurabile rispetto a ΔQ_2 . Infatti per ciascuno ione $\Delta Q_1 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_d^2 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot u^2 \cdot (V/d)^2$

Quindi $\Delta Q_1/\Delta Q_2 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot u^2 \cdot (V/d)^2 / [e \cdot u \cdot (\Delta V/d)^2 \cdot dt] = \frac{1}{2} \cdot m \cdot u / (e \cdot dt)$

- m è dell'ordine (K^+) di $39 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 65 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ (anche solvatato con 4 molecole di acqua la massa è piccola).

- u è dell'ordine di $6,7_{(\text{K}^+)} \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$; - $e \cdot s = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot \text{s}$; quindi $\Delta Q_1/\Delta Q_2$ è dell'ordine di $3 \cdot 10^{-14}$, trascurabile.

Come è noto, la produzione di H_2 ed O_2 è non dipende direttamente dalla ddp applicata ma solo dalla corrente; tuttavia questa dipende fortemente dalla ddp, a causa della conducibilità e della conformazione degli elettrodi.

Entrando in maggior dettaglio per l'eventuale *stima* della sovratensione, che qui non appare rilevante, si ricorda che la cella elettrochimica è costituita dalle **due semicelle** ciascuna delle quali ha proprio un potenziale di elettrodo.

In queste condizioni la sovratensione totale è data dalla *caduta ohmica* (elettrodi e soluzione), dalla *sovratensione anodica* (ove avviene la ossidazione) e dalla *sovratensione catodica* (ove avviene la riduzione), cioè:

$$\Delta V_{\text{cella}} = \Delta V_{\Omega} + \Delta V_{\text{anodo}} - \Delta V_{\text{catodo}} + U^\circ \quad (11)$$

Ciascuna a sua volta scomponibile e calcolabile a seconda del modello di interfaccia scelto (ad esempio il modello di Helmutz o a doppio strato di Onsager) e applicando la relazione di Nernst per la polarizzazione di concentrazione. Qui interessa però, più che una teoria di carattere generale - di ambizione scientifica - un criterio semplice di interpretazione di dati sperimentali. Di fatto la caduta ohmica ΔV_{Ω} (conduttori, punti di contatto con i morsetti ecc.) è assai bassa per le tensioni qui in gioco (2-3 volt su 150/250/2.000V).

Il potenziale U° è anch'esso assai basso (dell'ordine di qualche volt, tabulato per i diversi elettrodi). Per trovare ΔV_{anodo} e ΔV_{catodo} occorre invece riferirsi a prove sperimentali più complesse, basate su misure di precisione. Tuttavia ciò assume appunto un interesse di verifica delle relazioni di Einstein e Stern.

Riassumendo:

- le misure di conducibilità vengono fatte con **correnti alternate**, ad escludere i fenomeni di polarizzazione, con i **bassi voltaggi** necessari all'elettrolisi, con **temperature basse**, ad evitare perdite

- interessa qui invece la conducibilità in **corrente continua**, **alto** campo elettrico, **concentrazioni elevate**, e **temperature crescenti** fino all'ebollizione e con dimensioni degli elettrodi diverse fra loro e di distanza reciproca variabile; i modelli tipici si riferiscono quindi a casi **esattamente opposti**

- per poter applicare la (10) occorrerebbe la determinazione della sovratensione; di fatto non si commette un grosso errore identificando la sovratensione totale ΔV per le due “celle” anodo/catodo con la stessa V applicata ai morsetti **diminuita** di una decina di volt, almeno se si lavora con 150-250-300 V (questo per

avere un criterio di interpretazione e di previsione del fenomeno dell'inversione, se esistente, in condizioni di pre-scintilla); tuttavia da quello che segue la ΔV totale per le due "celle" è calcolabile.

I passaggi per una campagna sperimentale appaiono i seguenti:

[Nota: per facilità di lettura vengono indicate in **rosso** le grandezze misurate direttamente, ed in **blu** le grandezze via via ricavate utilizzando i dati delle prove sperimentali descritte].

1. Misura geometrica, con micrometro, della superficie di catodo immersa S_{catodo} in condizioni adatte alla reazione. *Stima* della distanza **L** fra gli elettrodi. L'errore di stima influenza il calcolo dello spessore di Stern, ma poco la conducibilità reale.

2. Determinazione sperimentale del rapporto $L/(S_{\text{catod}} \beta^{0.5})$ con il metodo indicato in **Appendice D**, consistente in due prove (p1 e p2) a basso voltaggio e **temperatura identica** ($\beta^{0.5}$ e S_{anod} rimangono ignoti).

L'obiettivo è evitare la difficile misura della superficie anodica, soggetta inoltre ad ossidazione.

Per brevità chiamo **K** il valore di tale rapporto e con R_2 il valore misurato di V_2/i_2 .

Si ha (5/App. D, che è la legge di Ohm): $(\rho_2 * L_{\text{equiv}} / S_{\text{equiv}}) = R_2$ (con i termini fra parentesi ignoti, ma il cui rapporto è appunto noto come R_2).

Però $L_{\text{equiv}} / S_{\text{equiv}} = K$. Dunque ρ_2 è calcolabile: $\rho_2 = R_2 / K$. ($\beta^{0.5}$ e S_{anod} possono rimanere ignoti).

Allora $\lambda_2 = K / R_2$. Come specificato la conducibilità **non** è costante e λ_2 vale **solo** per la prova p2.

Se si esegue una serie di coppie di prove p1 e p2, a diversi voltaggi, temperature e concentrazioni (se questo occorre), cosicché si costruiscono facilmente le curva della conducibilità al loro variare.

3. Esecuzione di una terza prova (p3) nelle condizioni di (p2), cioè reattore pronto alla reazione, ma facendo *salire la temperatura* ad un valore prefissato, ad esempio salendo da **15 a 40°C** (misurando il tempo dt_3 , la ddp applicata V_3 e la corrente media i_3); si calcola il rapporto $(T_{t+dt} - T_t)_3 / dt_3$. Si assume una stima di **d** (distanza fra gli elettrodi), pari a **L**. *Ciò è scorretto, ma serve come prima approssimazione.*

Si conosce ora, nelle condizioni (p3), il valore di $[\lambda_{3\text{reale}} (\Delta V_3) * V_3 / (d^2 * c_p)] = (T_{t+dt} - T_t)_3 / dt_3$ ricavato applicando la (10). Si applica ai valori di (p3) la legge di Ohm, da cui $R_3 = V_3 / i_3$.

4. Si può ora, se lo si ritiene, *calcolare la sovratensione* ΔV_3 , in quanto $\lambda_{3\text{reale}}$ è ora noto

Una serie di triplette di prove (cioè facendo anche la prova p3 insieme ad ogni coppia di prove p1 e p2) consente di determinare il range di sovratensioni e, se interessa, ricavare la lunghezza di Debye (cosa che qui appare inutile). Assumendo però brutalmente $\Delta V_{\text{tot}} = V - 10 \text{ V}$ in prima approssimazione non si commette un grosso errore per la sperimentazione dedicata allo schema Mizuno-Abundo.

Open Power