

Elettrolisi dell'acqua

Sotto ponendo ad una certa tensione elettrica soluzioni basiche o acide è possibile decomporre l'acqua nei suoi costituenti (O_2 e H_2). Questo processo, che è detto **elettrolisi**, sfrutta dell'energia elettrica per far avvenire le reazioni redox. Questo processo può essere realizzato in una speciale apparecchiatura detta **voltmetro di Hoffmann**.

I due elettrodi vengono sottoposti ad una certa d.d.p. in corrente continua: il polo negativo si chiama **catodo** mentre il polo positivo funge da **anodo**. Ricordatevi: in elettrochimica all'anodo avviene sempre l'ossidazione, mentre al catodo avviene sempre la riduzione.

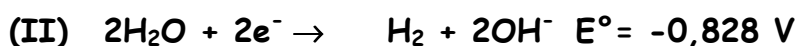
Vediamo che cosa succede nei due casi.

Elettrolisi di soluzioni basiche

Facciamo l'ipotesi di utilizzare una soluzione acquosa di KOH. Questa base in acqua si dissocia in K^+ e OH^- . Al catodo, ricco di elettroni, migreranno i cationi, quindi K^+ . La possibile riduzione di questa specie sarà:



Ma bisogna ricordare che l'acqua è presente in concentrazione elevatissima; quindi al catodo può avvenire anche la scarica dell'acqua:



Tra le due avviene quella più probabile, cioè quella con un potenziale di riduzione maggiore, cioè la (II).

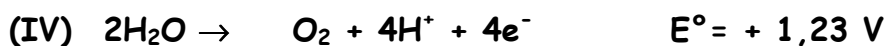
Quindi la reazione nel comparto catodico sarà:



All'anodo migreranno gli anioni, cioè OH^- . La reazione di ossidazione di OH^- è:



Ma per lo stesso motivo citato prima anche l'acqua può ossidarsi secondo la reazione:

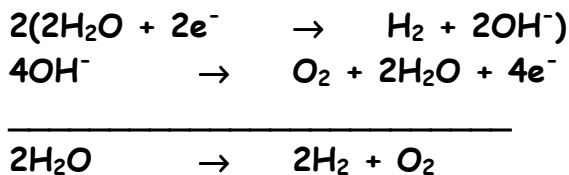


Tra le due reazioni avverrà quella che presenta la specie chimica con la minore tendenza a ridursi (quindi la massima tendenza ad ossidarsi) e cioè la (III). E' come dire che avviene quella con il potenziale di ossidazione maggiore (basta cambiare il segno ai potenziali di riduzione e vedere qual è quello maggiore).

Quindi la reazione del comparto anodico sarà:



La reazione totale si ottiene sommando le due semireazioni:



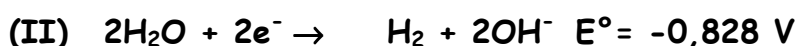
Dalla reazione si vede che dall'elettrolisi dell'acqua si ottengono volumi di idrogeno doppi rispetto all'ossigeno.

Elettrolisi di soluzioni acide

Facciamo l'ipotesi di utilizzare una soluzione di H_2SO_4 . Questo acido si dissocia in ioni H^+ e ioni SO_4^{2-} . Al catodo, ricco di elettroni, migreranno i cationi, quindi H^+ . La possibile riduzione di questa specie sarà:



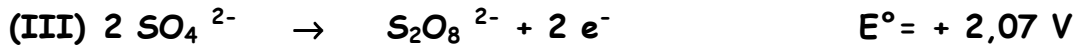
Per le stesse considerazioni fatte prima anche l'acqua può ridursi, secondo la reazione vista prima:



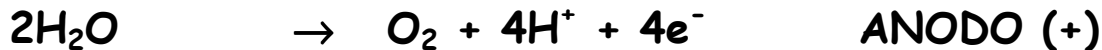
Tra le due avviene quella con il potenziale di riduzione maggiore, quindi la (I)



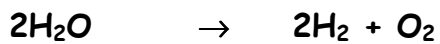
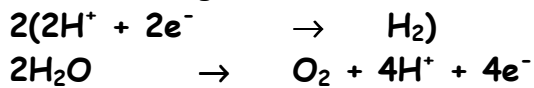
All'anodo possono avvenire le seguenti ossidazioni:



Come già visto per le soluzioni alcaline, avviene la reazione con il potenziale di ossidazione maggiore, quindi la (IV).



Anche in questo caso avremo al catodo sviluppo di idrogeno mentre all'anodo si formerà ossigeno.



I processi elettrolitici

In modo esattamente contrario a quanto avviene nelle pile (celle elettrochimiche), nelle celle elettrolitiche è l'energia elettrica che viene trasformata in energia chimica.

La corrente elettrica può essere utilizzata per ricoprire un oggetto metallico con un altro metallo, di solito più pregiato. Questa comune applicazione industriale dell'elettrolisi viene chiamata **galvanoplastica** ed è utilizzata soprattutto per proteggere le superfici metalliche dalla corrosione. L'oggetto che si deve ricoprire viene fatto agire da catodo mentre il metallo che lo deve ricoprire funge da anodo; questi elettrodi sono entrambi immersi in una soluzione contenente gli ioni del metallo.

I processi ai due elettrodi sono gli stessi, ma avvengono in direzione opposta:

