

L'elettrochimica: le pile e l'elettrolisi

Fin dall'antichità si conoscevano le particolari proprietà dell'ambra, una resina fossile che se strofinata si mostrava capace di attrarre oggetti leggeri: già Talete nel VI secolo a.C., infatti, parlava di forze elettrostatiche. W. Gilbert, alla fine del XVI secolo, dimostrò che il comportamento dell'ambra era analogo a quello di altre sostanze e sembra che sia stato lui a coniare il termine elettricità (dal nome greco dell'ambra, *Elektron*). Nel 1785 C.A. Coulomb gettò le basi per giungere all'interpretazione delle forze di attrazione elettrostatiche, senza poter chiarire ovviamente che tali manifestazioni fossero legate alla presenza negli atomi di cariche positive (protoni) e, soprattutto, negative (elettroni) la cui esistenza, come è noto, sarebbe stata dimostrata da Thomson solo all'inizio del XX secolo.

Le trasformazioni chimiche mettono in gioco sostanze ma anche energie che si convertono in altre forme nel corso delle reazioni. Le reazioni esotermiche, come le combustioni, trasformano energia chimica in energia termica mentre in quelle endotermiche l'energia termica viene assorbita per essere trasformata in energia chimica. Reazioni come la combustione si realizzano con un **trasferimento di elettroni** da un reagente all'altro e, con esso, un trasferimento di energia. Tutte le reazioni in cui si verifica il passaggio di elettroni da una specie (riducente) all'altra (ossidante) sono dette di **ossido-riduzione** o, semplicemente, **redox**, già descritte nell'Unità 7.

La relazione tra una trasformazione chimica e un movimento di elettroni suggerisce la possibilità di utilizzare questo tipo di reazioni per produrre una corrente elettrica. Questa semplice intuizione, alla fine del 1700, permise allo scienziato italiano Alessandro Volta, che pur ignorava la struttura dell'atomo, di costruire il primo apparecchio capace di produrre artificialmente una corrente elettrica, la **pila elettrica**.

Nacque così l'elettrochimica, quella parte della chimica che studia i processi, cioè le reazioni chimiche, che possono portare alla produzione di energia elettrica, come avviene nelle **pile** e negli **accumulatori** o che, viceversa, possono utilizzare l'energia elettrica per far avvenire reazioni chimiche (**elettrolisi**).



■ Ambra del Baltico contenente insetti.



■ A. Volta (Como 1745-1827).

Le pile elettriche

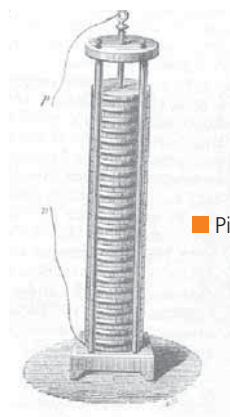
1) La pila di Volta

Il merito per la costruzione del primo dispositivo capace di produrre artificialmente una corrente elettrica è attribuito al grande scienziato italiano A. Volta (1745-1827), che lo realizzò nel 1799.

Alessandro Volta, riprendendo gli studi di Galvani (sull'elettricità animale, ossia sulla risposta dei muscoli delle zampe di una rana morta sezionata a una scarica elettrica artificialmente indotta), costruì la prima pila elettrica, detta, in suo onore, **pila voltaica**, costituita da un supporto in legno su cui erano infilati (impilati) dischetti alternati di rame e zinco, tra i quali veniva interposto un panno imbevuto di una soluzione acidula.

Il primo e l'ultimo dischetto della pila venivano collegati ai fili di rame, tra i quali si veniva a creare una differenza di potenziale (d.d.p.) capace di produrre la corrente elettrica.

Volta utilizzò il suo dispositivo nel noto esperimento con le rane: la corrente elettrica determinava la contrazione muscolare della rana morta.



■ Pila voltaica.

Batterie fai da te: la pila a limone

Proviamo, nel nostro laboratorio scolastico, a costruire una pila molto semplice, utilizzando due lamine di metalli diversi e un limone (arancio, patata...).

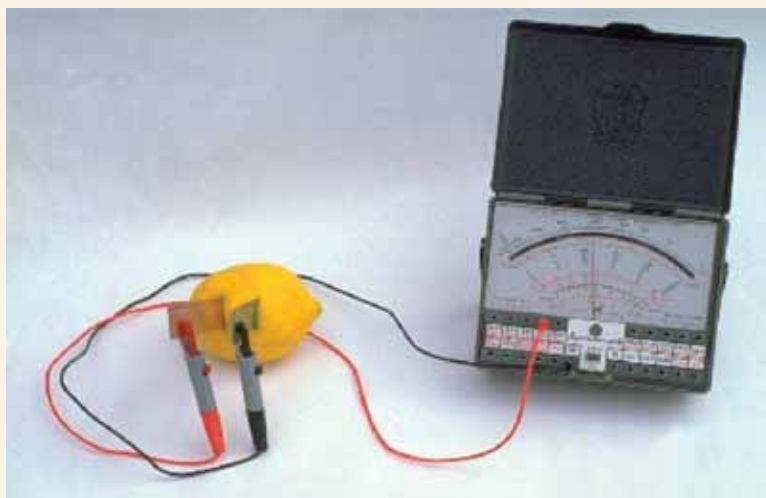
Materiali occorrenti

- un limone (arancia, patata...)
- una lamina di rame
- una lamina di zinco
- un tester
- due cavi con morsetti a coccodrillo

Esecuzione

Dopo aver spremuto un po' il limone (senza tagliarlo, ovviamente), per rompere qualche sacchetto interno, infiliamo le due lamine nel limone, avendo cura di tenerle ben separate. Collegiamo le due estremità a un multimetro digitale (tester).

A circuito aperto il tester segna zero.



Se si chiude il circuito, il tester misurerà la tensione (differenza di potenziale) che si produce fra le due lamine, tensione del valore di circa 1 volt.

Il limone funge da conduttore di seconda classe, comportandosi come se fosse la soluzione elettrolitica, che troveremo negli accumulatori o batterie elettriche.

Possiamo poi ripetere l'esercitazione con altri metalli, mantenendo fissa una lamina e cambiando via via l'altra lamina (e anche il frutto utilizzato): potremo così costruire una "scala" dalla quale dedurre quale coppia di metalli possa considerarsi migliore per la realizzazione della pila.



Conduttori di I e II classe

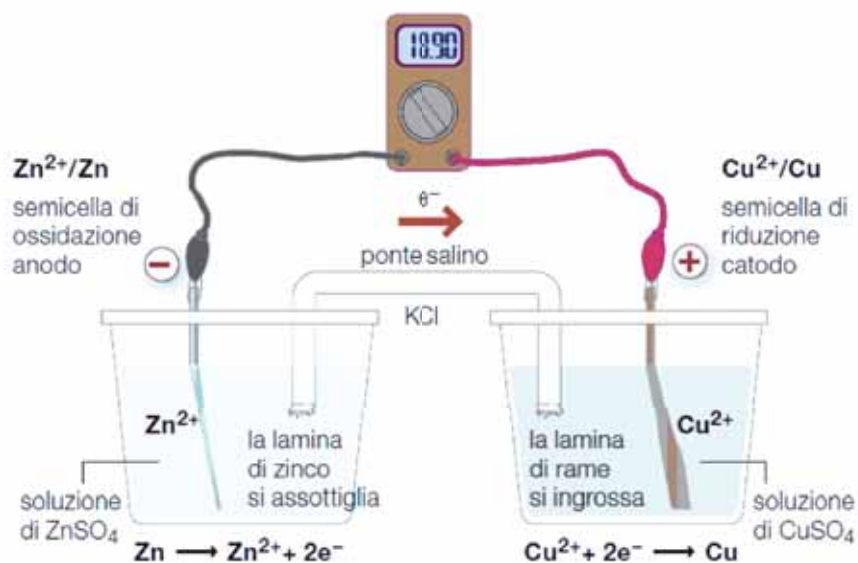
Conduttori di prima classe o prima specie: conduttori metallici (il passaggio di corrente avviene grazie al movimento degli elettroni).

Conduttori di seconda classe o seconda specie: soluzioni elettrolitiche (il passaggio di corrente avviene grazie al movimento libero degli ioni nella soluzione).

2) La pila Daniell

La pila è, come concetto generale, un sistema costituito da lamine metalliche e soluzioni elettrolitiche. La pila rame e zinco, descritta nell'Unità 7, prende il nome di **pila Daniell**, dal nome del chimico inglese J.F. Daniell, che la inventò nel 1831.

Essa è costituita da due soluzioni, dette **semicelle**, separate da un setto poroso, e dalle due lamine metalliche, gli **elettrodi**.



L'elettrodo della semicella in cui avviene l'ossidazione di una lamina di zinco, immersa in una soluzione di solfato di zinco, è detto **anodo** e costituisce il **polo negativo** (−), mentre quello della semicella in cui si verifica la riduzione della lamina di rame, immersa in una soluzione di solfato di rame, si dice **catodo**, e rappresenterà il **polo positivo** (+).

Nella reazione di ossidazione si liberano elettroni, per cui la semicella accumula cariche negative e realizza un potenziale negativo E^{0-} di 0,76 V (potenziale anodico), mentre in quella di riduzione si realizza un potenziale positivo $E^{0+} = 0,34$ V (potenziale catodico): il potenziale teorico della pila Daniell sarà dato dalla differenza algebrica tra E^{0+} e E^{0-} :

$$E^0 = E^{0+} - E^{0-} = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = +1,10 \text{ V}$$

La pila Daniell può essere considerata una prestigiosa antenata delle tante tipologie di pile che esistono oggi in commercio, tra le quali pensiamo sia utile ricordare, per la loro diffusa utilizzazione, la **pila a secco** e l'**accumulatore a piombo**.

L'ultima generazione di pile è però rappresentata dalle **pile ricaricabili**, come le pile **nichel-cadmio** e le pile al **litio**, queste ultime impiegate anche per l'alimentazione dei personal computer portatili, grazie alla loro buona durata di carica.

Ricaricare una pila vuol dire far avvenire, in senso inverso, la reazione che si verifica durante il normale funzionamento della pila (fase di scarica), collegandola a opportuni dispositivi generatori di corrente elettrica (caricabatterie), alimentati a loro volta da una presa elettrica.

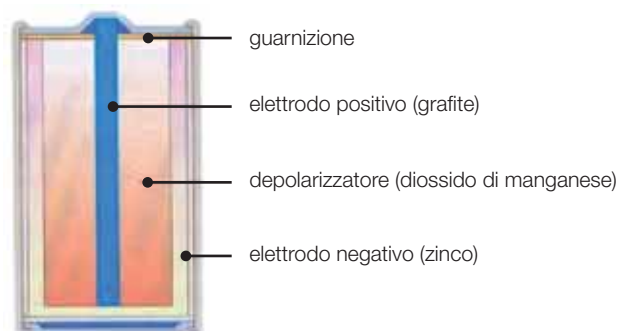
3) La pila a secco

La pila zinco-carbone o pila Leclanché

La pila a secco rappresenta l'evoluzione della pila Daniell, rispetto alla quale ha il vantaggio di non contenere elementi liquidi. La più antica pila a secco, la **pila zinco-carbone** o **pila Leclanché**, costruita nel 1866, presenta gli elettrodi costituiti, rispettivamente, da una lamina di zinco e da una bacchetta di grafite.

La **lamina di zinco** viene posta a contatto con una **pasta di silice**, intrisa di una soluzione conduttrice, a **base di cloruro di ammonio NH_4Cl** , mentre la **bacchetta di grafite** (carbone) viene posta a contatto con **diossido di manganese MnO_2** , che è solido, di colore nero e insolubile in acqua, anch'esso **imbevuto di cloruro di ammonio**.

■ Pila Leclanché.

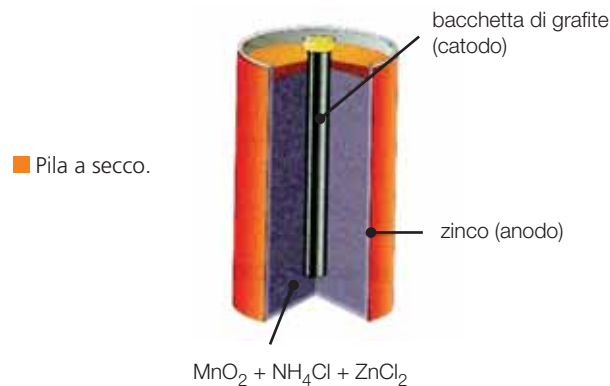


Il diossido di manganese è tenuto separato, mediante un diaframma poroso, dalla pasta di silice, intrisa della soluzione conduttrice di cloruro di ammonio.

Le semireazioni che avvengono sono:

- di ossidazione
$$\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$
- di riduzione
$$2\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2e^{-} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

In questo caso l'ossidante è il diossido di manganese, che non viene a contatto con lo zinco perché è insolubile.



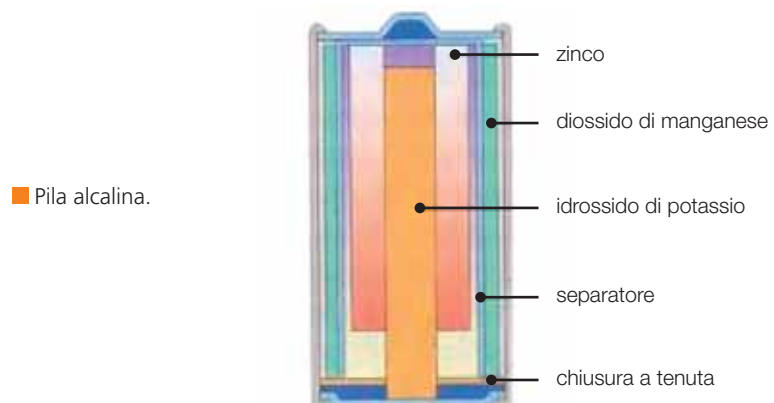
Le normali pile “stilo”, che usiamo per le radioline a transistor, videogiochi ecc., sono costruite in maniera simile, e producono una differenza di potenziale elettrico (d.d.p.) di 1,48 volt.

4) Le pile alcaline

Inventate negli anni '50, derivano dalle pile zinco-carbone, utilizzando come queste diossido di manganese MnO_2 , come ossidante, e zinco metallico Zn , come riducente.

In questo caso però lo zinco non forma l'involucro esterno ma, ridotto in polvere, ricopre una barra di materiale inerte, che funge da anodo. Il diossido di manganese, anch'esso polverizzato, ricopre invece l'involucro esterno, inerte, che funge da catodo.

Gli elettrodi non sono a contatto, perché divisi da un setto separatore, e questo impedisce alla pila di scaricare a riposo, aumentandone la durata di funzionamento.



Tra i due elettrodi è posto l'elettrolita, una pasta alcalina a base di idrossido di potassio, che ha il vantaggio di non produrre gas (come NH_3) e di garantire una tensione costante di 1,5 V.

La reazione redox completa è:



I principali vantaggi, rispetto alla tradizionale pila zinco-carbone, sono in sintesi:

1. il funzionamento della pila alcalina è stabile e garantisce una ddp di 1,5 V;
2. la pila non scarica a riposo;
3. non si liberano gas e non ci sono reazioni indesiderate.

La pila alcalina ha sostituito gradualmente sul mercato la classica pila zinco-carbone, rispetto alla quale presenta il solo svantaggio di essere sensibilmente più costosa.

5) La pila Mallory

Una moderna versione della pila a secco è la pila Mallory, detta **pila a bottone**, per la sua caratteristica forma, contenente mercurio (altamente tossico e difficile da smaltire), usata in orologi, calcolatrici, mini videogiochi. Essa presenta l'anodo di zinco e il catodo di acciaio e utilizza come elettrolita una pasta alcalina di idrossido di potassio KOH.

Le semireazioni che avvengono sono:

1. ossidazione al catodo



2. riduzione all'anodo



L'equazione complessiva della reazione sarà la seguente:



Lo zinco Zn si ossida, comportandosi da riducente, mentre l'ossido di mercurio HgO si riduce, comportandosi da ossidante. Le normali pile a bottone forniscono una d.d.p. di 1,3 V. Tra i prodotti della reazione di riduzione è presente il mercurio Hg, un metallo pesante molto tossico e pericoloso per l'ambiente.

■ Pila a bottone.





■ Pile al nichel-cadmio Ni-Cd.



■ Caricabatterie per batterie Ni-MH.

6) Le pile ricaricabili

Le batterie al nichel-cadmio

Le batterie al nichel-cadmio hanno una tensione normale di 1,2 V, più bassa quindi delle pile alcaline e delle pile zinco-carbone, che forniscono invece una tensione di 1,5 V. Questo tipo di batteria, il cui uso è vietato da una direttiva europea dal 1° luglio 2006, ha una vita molto lunga (oltre 1500 cicli di carica/scarica completi): utilizzate per molte utenze domestiche, tendono oggi a essere sostituite dalle pile Li-ion e Ni-MH, perché utilizzano cadmio, che è un metallo pesante e molto tossico, e una tecnologia obsoleta, che determina l'effetto memoria, con cui si riduce progressivamente il loro tempo di funzionamento.

L'effetto memoria è un fenomeno apparente: la pila è come se ricordasse il punto da cui è iniziata la sua ricarica e durante il successivo funzionamento avrà un'improvvisa caduta della tensione fornita da quel punto, come se essa fosse scarica completamente. Perciò, se una batteria completamente carica si utilizza al 70% e successivamente si sottopone a ricarica, il 30% dell'energia somministrata non viene riconosciuta e risulta quindi non utilizzabile. Questo fenomeno le impedirà di ricaricarsi del tutto e ne limiterà drasticamente la durata di funzionamento.

L'accumulatore a piombo

L'altro tipo di pila, molto comune, è l'accumulatore a piombo, ossia la batteria utilizzata nelle nostre autovetture.

In questo dispositivo costituito da lamine di piombo, alcune fungono da **anodo** (-) mentre altre, costituite da piastre in piombo rivestite da diossido di piombo (PbO_2), rappresentano il **catodo** (+). Gli elettrodi sono immersi in un elettrolita, costituito da una soluzione di acido solforico al 38,5% in peso.

All'**anodo** (-) avviene una reazione reversibile di ossidazione:



mentre al **catodo** (+) si ha una reazione reversibile di riduzione:

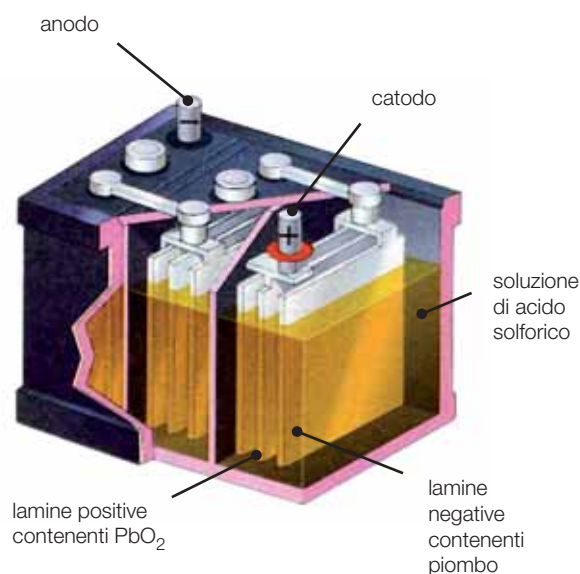


Le due reazioni descritte si verificano nel **processo di scarica**, in cui l'accumulatore funziona da cella galvanica (dal nome del fisico bolognese Luigi Galvani) e fornisce energia elettrica, trasformando l'energia chimica.

Quando buona parte del PbO_2 è trasformato in PbSO_4 , l'accumulatore è scarico.

Se si fa passare, ora, una corrente elettrica prodotta da un generatore (per esempio un alternatore), le reazioni si invertono, ripristinando le condizioni di partenza: l'accumulatore si **ricarica**.

Ogni pila di un accumulatore produce una d.d.p. di **2 volt** e offre il vantaggio, rispetto alle pile a secco, di essere ricaricabile.



■ Accumulatore al piombo.

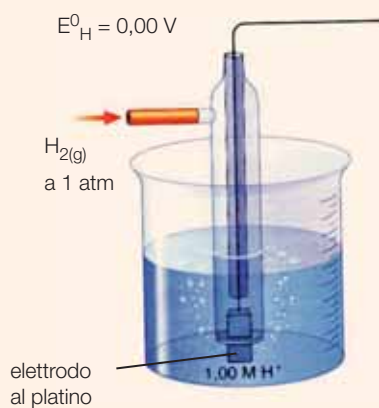
L'elettrodo standard

Tra le semicelle di una pila si stabilisce una differenza di potenziale elettrico, detta forza elettromotrice (f.e.m.) della pila: gli elettroni sono **spinti dalla reazione di ossidazione e accettati dalla reazione di riduzione**, spostamento che crea la corrente elettrica.

A ogni semireazione di ossidazione o di riduzione è possibile associare una grandezza, misurata in volt, che si chiama **potenziale**, di riduzione nel primo caso e di ossidazione nel secondo.

Se misurato in condizione standard (concentrazione 1 M, pressione 1 atm per i gas, temperatura 25 °C) si ottiene la E^0 , il **potenziale standard** della cella o **potenziale normale di riduzione**.

Si usa esprimere i potenziali facendo riferimento a un **elettrodo standard**, che è l'**elettrodo a idrogeno** cui, per convenzione, si assegna un potenziale di riduzione pari a zero, $E^0_{\text{H}} = 0,00 \text{ V}$.



Una volta stabilito, in una pila, l'elettrodo che si riduce e quello che si ossida, si può determinare la forza elettromotrice, che rappresenta **la differenza di potenziale tra gli elettrodi, catodo + e anodo -**, delle due celle elettrochimiche:

$$\text{f.e.m.} = \Delta E^0 = E^{0+} - E^{0-}$$

I valori dei potenziali di riduzione a 25 °C delle principali coppie redox sono riportati nella tabella a lato.

Per esempio nella pila Daniell la d.d.p., tra il potenziale di riduzione del semielemento di rame (0,34 volt) e quello del semielemento di zinco (-0,76 volt), sarà:

$$0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ volt}$$

POTENZIALI DI RIDUZIONE (a 25°C)

ossidante + ne	riduzione ↔ ossidazione	riducente	E^0 (V)
$\text{F}_{2(\text{g})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons 2\text{F}^-_{(\text{aq})}$	+ 2,87
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{g})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	+ 2,07
$\text{PbO}_{2(\text{s})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{PbSO}_{4(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+ 1,69
$\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 8\text{H}^+_{(\text{aq})}$	$+ 5e^-$	$\rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+ 1,51
$\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ 3e^-$	$\rightleftharpoons \text{Au}_{(\text{s})}$	+ 1,50
$\text{Cl}_{2(\text{g})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	+ 1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 14\text{H}^+_{(\text{aq})}$	$+ 6e^-$	$\rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+ 1,33
$\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})}$	$+ 4e^-$	$\rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+ 1,23
$\text{Br}_{2(\text{l})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons 2\text{Br}^-_{(\text{aq})}$	+ 1,07
$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})}$	$+ 3e^-$	$\rightleftharpoons \text{NO}_{(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+ 0,96
$\text{Pd}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Pd}_{(\text{s})}$	+ 0,95
$2\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$	+ 0,92
$\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Hg}_{(\text{l})}$	+ 0,85
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	$+ e^-$	$\rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$	+ 0,80
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ e^-$	$\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	+ 0,77
$\text{I}_{2(\text{s})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons 2\text{I}^-_{(\text{aq})}$	+ 0,54
$\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$+ 4e^-$	$\rightleftharpoons 4\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	+ 0,40
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	+ 0,34
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ e^-$	$\rightleftharpoons \text{Cu}^+_{(\text{aq})}$	+ 0,15
$\text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$	+ 0,15
$\text{HgO}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Hg}_{(\text{l})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	+ 0,10
$2\text{H}^+_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$	0,00
$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{s})}$	- 0,13
$\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Sn}_{(\text{s})}$	- 0,14
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Ni}_{(\text{s})}$	- 0,26
$\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Co}_{(\text{s})}$	- 0,28
$\text{PbSO}_{4(\text{s})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{s})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	- 0,36
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{s})}$	- 0,45
$\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ 3e^-$	$\rightleftharpoons \text{Cr}_{(\text{s})}$	- 0,74
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{s})}$	- 0,76
$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	- 0,83
$\text{ZnO}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{s})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	- 1,22
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ 3e^-$	$\rightleftharpoons \text{Al}_{(\text{s})}$	- 1,66
$\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Mg}_{(\text{s})}$	- 2,37
$\text{Na}^+_{(\text{aq})}$	$+ e^-$	$\rightleftharpoons \text{Na}_{(\text{s})}$	- 2,71
$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ 2e^-$	$\rightleftharpoons \text{Ca}_{(\text{s})}$	- 2,76
$\text{K}^+_{(\text{aq})}$	$+ e^-$	$\rightleftharpoons \text{K}_{(\text{s})}$	- 2,93
$\text{Li}^+_{(\text{aq})}$	$+ e^-$	$\rightleftharpoons \text{Li}_{(\text{s})}$	- 3,04

L'elettrolisi

Abbiamo visto come sia possibile produrre elettricità sfruttando reazioni di ossido-riduzione spontanee.

L'elettrolisi può essere considerata come la condizione inversa, in cui si verificano reazioni redox non spontanee, mediante somministrazione di energia elettrica. La disponibilità di elettricità permette, quindi, il realizzarsi di reazioni opposte a quelle che si compiono nelle pile.

L'elettrolisi del cloruro di sodio NaCl

Vogliamo realizzare un semplice esperimento per osservare come può realizzarsi l'elettrolisi di un sale, il cloruro di sodio, utilizzando una cella elettrolitica.

Materiali occorrenti

- cella elettrolitica
- elettrodi metallici
- soluzione elettrolitica acquosa di cloruro di sodio
- generatore di corrente elettrica

Esecuzione

Impiantiamo il nostro esperimento utilizzando la cella elettrolitica ai cui elettrodi, che sono immersi nella stessa soluzione elettrolitica, applichiamo un generatore di corrente elettrica.

Nella soluzione acquosa sciogliamo il sale da cucina NaCl, che è un composto ionico.

L'acqua pura è una cattiva conduttrice di corrente elettrica, ma, quando in essa sciogliamo un elettrolita, come il cloruro di sodio (NaCl), essa è in grado di condurre la corrente elettrica.

Il sale si dissocia negli ioni Na^+ (catione) e Cl^- (anione) che, per effetto della corrente elettrica applicata al circuito, migrano rispettivamente:

- al catodo (polo negativo), il catione sodio (Na^+), che diventa sodio metallico, e
- all'anodo (polo positivo), l'anione cloro (Cl^-), che diventa cloro gassoso, come indicato nella figura.

Osservazione

Se analizziamo il nostro dispositivo, riprodotto nello schema della figura, noteremo una delle differenze più importanti tra la pila e la cella elettrolitica: nella cella elettrolitica l'anodo è il polo positivo e il catodo è il polo negativo (nella pila, invece, l'anodo è il polo negativo e il catodo il polo positivo).

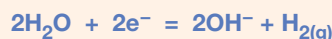
L'analogia più importante, invece, è che il **catodo**, sia nelle celle elettrolitiche sia nelle pile, è sempre l'elettrodo in cui avviene la **semireazione di riduzione** e l'**anodo** quello in cui avviene la **semireazione di ossidazione**.

Il processo che abbiamo analizzato è quello utilizzato nell'industria chimica per produrre il sodio metallico (e il cloro gassoso).

La quantità di sostanza trasformata a un elettrodo è direttamente proporzionale all'energia elettrica somministrata agli elettrodi.

Ogni mole di elettroni ($6,022 \times 10^{23}$) che circola corrisponde a una carica di 96.500 coulomb.

Se facciamo riferimento all'elettrolisi dell'acqua:



Per sviluppare una mole di idrogeno occorre fornire al circuito una quantità di elettricità pari a 2×96.500 coulomb, in base alla legge fondamentale dell'elettrolisi, detta **legge di Faraday**, che afferma:

La quantità di sostanza (massa) liberata a un elettrodo è direttamente proporzionale alla carica elettrica, che arriva all'elettrodo stesso.

Infatti nella reazione compaiono i termini H_2 , che si sviluppa dalla reazione, e $2e^-$, che indica le moli di elettroni che formano la corrente elettrica.

Nell'elettrolisi di soluzioni contenenti sali fusi, come NaCl, essi si dissociano in ioni che, come si è detto, per effetto della corrente applicata, diventano liberi di muoversi nella soluzione.

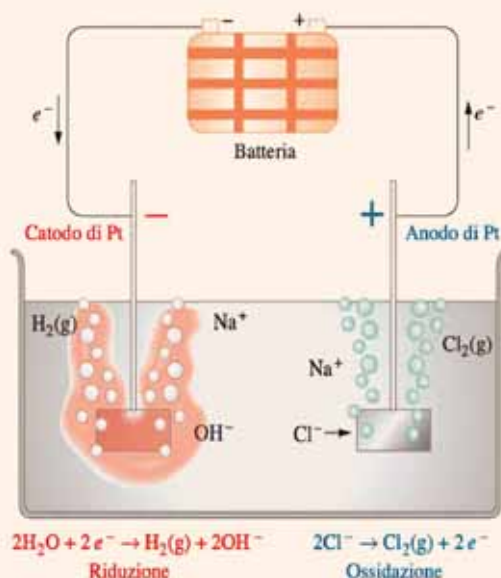
Al catodo si ha la semireazione di ossidazione:



mentre all'anodo la semireazione di riduzione:



Al catodo si depositerà il sodio metallico Na (allo stato liquido) mentre all'anodo si svilupperà cloro gassoso Cl_2 .



La galvanostegia e la galvanoplastica

Oltre alla produzione di metalli a partire dai loro sali (nell'esempio precedente abbiamo visto la produzione di sodio metallico, che si abbina alla produzione di cloro gassoso, mediante elettrolisi del cloruro di sodio fuso o in soluzione) le **applicazioni dell'elettrolisi** sono numerose.

La **galvanostegia** permette di rivestire la superficie di metalli ossidabili, come il ferro, con altri inossidabili come il cromo, lo zinco, il nichel, l'argento e addirittura l'oro, quale protezione contro i processi di ossidazione (ruggine).

A seconda degli ioni presenti nella soluzione elettrolitica, si effettueranno i processi di: zincatura, cromatura, argentatura, doratura, stagnatura ecc.

La **galvanoplastica** ha lo scopo di produrre depositi di materiale metallico su supporti non metallici, resi conduttori mediante il processo di grafitazione, che utilizza grafite pura.

La galvanoplastica trova applicazione nel campo dell'arte tipografica e nella realizzazione di oggetti per uso ornamentale.



■ La cromatura oltre a impreziosire le parti metalliche della motocicletta le protegge dalla corrosione.

L'oggetto da rivestire viene usato come catodo, mentre all'anodo si utilizza una lastra del metallo, che si vuole usare per il rivestimento. Anche nella soluzione sarà sciolto un sale del metallo con cui si vuole ricoprire l'oggetto. Il passaggio della corrente elettrica provocherà il deposito degli ioni metallici al catodo, mentre all'anodo si assisterà alla dissoluzione del metallo.