

Elettrolisi

DETERMINAZIONE DELLA COSTANTE DI FARADAY.

- Produzione di idrogeno per elettrolisi e misurazione del volume di idrogeno V .
- Determinazione della carica Q dalla misurazione della corrente in funzione del tempo $I(t)$.
- Calcolo della costante di Faraday F .

UE3020700

07/15 UD

BASI GENERALI

Viene chiamata **elettrolisi** la separazione di un legame chimico per effetto della corrente elettrica. Il processo di conduzione elettrica è collegato a una separazione di materiali in cui la carica trasportata Q e la quantità di materiale separata n sono proporzionali l'una all'altra. La costante di proporzionalità viene definita costante di Faraday F ed è una costante naturale universale.

Più precisamente, nella proporzionalità tra la carica Q e il numero di mole n della quantità di materiale separato deve essere considerata anche la valenza z degli ioni separati. Vale:

$$(1) \quad Q = F \cdot n \cdot z$$

È quindi possibile determinare la costante di Faraday misurando, a valenza nota, la carica Q e il numero di mole n di un processo elettrolitico.

Nell'esperimento, dall'acqua viene prodotta per elettrolisi una determinata quantità di idrogeno e di ossigeno. Per determinare la carica Q trasportata nel processo si registra l'andamento temporale della corrente $I(t)$ determinando Q per integrazione:

$$(2) \quad Q = \int I(t) dt.$$

Il numero di mole n_H degli ioni di idrogeno separati viene determinato in base al volume di idrogeno V_{H_2} raccolto a temperatura ambiente θ e pressione esterna p . A tale scopo occorre tuttavia tenere presente che l'idrogeno viene raccolto in forma molecolare e che per ogni molecola di idrogeno raccolta sono stati separati due ioni di idrogeno. Dall'equazione di stato del gas ideale deriva pertanto:

$$(3) \quad n_H = 2 \cdot \frac{p \cdot V_{H_2}}{R \cdot T}$$
$$R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} : \text{costante dei gas universale.}$$

Per via della bassa conducibilità dell'acqua distillata, per l'elettrolisi dell'acqua viene utilizzato acido solforico diluito nella concentrazione di 1 mol/l.

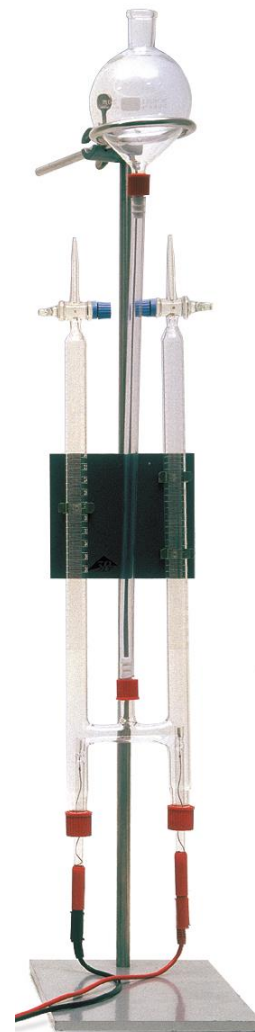


Fig. 1: Apparecchio di scomposizione dell'acqua di Hofmann.

ELENCO DEGLI STRUMENTI

1 apparecchio di scomposizione dell'acqua di Hofmann	U14332	1002899
1 alimentatore CC 0 – 20 V, 0 – 5 A	U33020	1003311/2
1 multimetro digitale con accumulatore	U118241	1008631
1 set di 15 cavi per esperimenti, 75 cm	U13800	1002840

Dotazione supplementare necessaria:

1 termometro ad asta stabile	U16115	1003013
1 barometro aneroide F	U29948	1010232

Acido solforico, 1 mol/l

NORME DI SICUREZZA



L'acido solforico diluito ha un effetto irritante su cute e occhi.

- Indossare occhiali protettivi (integrali), guanti protettivi in neoprene o vinile e un camice da laboratorio.
- In caso di contatto con gli occhi, sciacquare immediatamente con abbondante acqua e consultare il medico.

MONTAGGIO

Messa in funzione dell'apparecchio di scomposizione dell'acqua di Hofmann

- Montare l'apparecchio di scomposizione dell'acqua di Hofmann seguendo le istruzioni per l'uso e sistemandolo se necessario in un contenitore idoneo.
- Fissare quindi il recipiente di livello alla massima altezza possibile dell'asta di supporto (Fig. 1). Sfilare il più possibile l'anello dal manicotto.
- Aprire i due rubinetti smerigliati collocati sui tubi di raccolta del gas.
- Versare circa 200 ml di acido solforico diluito (1 mol/l) dal flacone di conservazione in un becher adatto.
- Trasferire con cautela l'acido solforico diluito versandolo dal becher nel recipiente di livello. A tale scopo introdurre leggermente il beccuccio del becher nell'apertura del recipiente di livello. Durante la fase di riempimento, abbassare gradualmente l'altezza del recipiente di livello fino a quando i tubi di raccolta del gas non sono completamente pieni. Al termine della procedura di riempimento, l'altezza del recipiente di livello dovrà essere tale per cui la colonna di liquido nel recipiente stesso e nei due tubi di raccolta del gas sia in primo luogo alla medesima altezza e in secondo luogo all'altezza dei rubinetti smerigliati (Fig. 2 in alto).
- Collegare il polo negativo dell'alimentatore a corrente continua all'elettrodo del tubo di raccolta del gas sinistro e, tra di essi, inserire in serie un multimetro per la misurazione della corrente (Fig. 2 in alto). Collegare il polo positivo dell'alimentatore CC all'elettrodo del tubo di raccolta del gas destro.

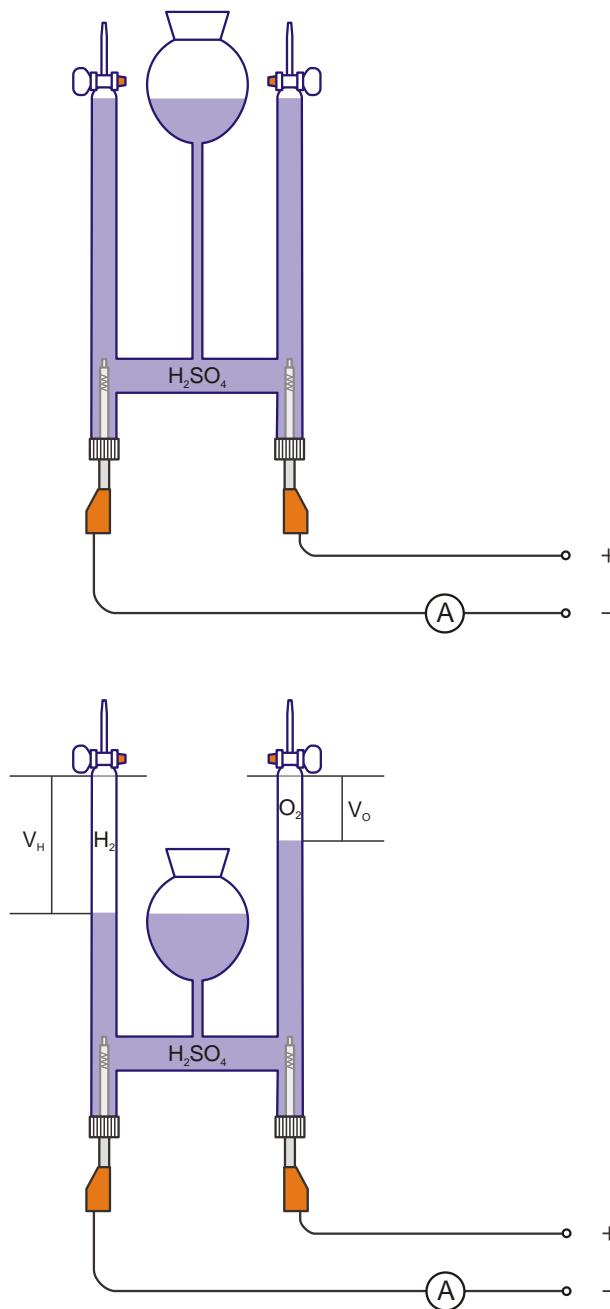


Fig. 2: Rappresentazione schematica della disposizione per la misurazione all'inizio (in alto) e alla fine (in basso) della misurazione stessa.

Installazione del software del multimetro digitale

Non va utilizzato il software fornito in dotazione con il multimetro digitale, bensì una versione più attuale.

- *Non collegare ancora* al computer.
- Scaricare il software (file .rar) qui: www.3bscientific.de/datenbank/download/Software-for-1008631.zip

- Estrarre il file .rar in un'apposita cartella.
- Eseguire "setup.exe" e seguire le istruzioni.

Messa in funzione del multimetro digitale

- Collegare il multimetro digitale al computer utilizzando il cavo ottico USB fornito.
- Accendere il multimetro digitale premendo simultaneamente il tasto "PC-LINK". Sul display del multimetro digitale compare in alto a sinistra "PC-LINK". Alla prima accensione, il computer dovrebbe riconoscere automaticamente come nuovo hardware e installare il multimetro digitale.
- Avviare il software. Premere "Pausa" nella barra del menu. In basso a sinistra appare il messaggio "Registrazione arrestata – Fare clic su Pausa per continuare".
- Premere nella barra del menu "Collegamento", sotto "Apparecchio:" selezionare il multimetro portatile 3415 e confermare con "OK".
- Nella barra del menu premere un'altra volta "Collegamento" e, alla voce "Collega", selezionare la porta COM corrispondente. Poiché "Pausa" è attivo (v. sopra), il multimetro digitale non parte ancora con la registrazione dei valori misurati.
- Nella barra del menu premere "Avanzate", poi "Intervallo...". Nella finestra pop-up che si apre ("Imposta intervallo"), sotto "Valore" registrare 00:00:01, che significa che viene rilevato un valore di misurazione al secondo.

ESECUZIONE

Preparazione

- Chiudere i due rubinetti smerigliati.
- Accendere l'alimentatore CC, impostare la tensione massima $U_0 = 20\text{ V}$ ($I \approx 0,75\text{ A}$) e far funzionare l'elettrolisi per circa 5 minuti senza registrare i valori di misurazione relativi alla saturazione del liquido con il gas.
- Staccare la tensione U_0 .
- Aprire con cautela i due rubinetti smerigliati di modo che dal tubo di raccolta del gas sinistro esca H_2 e da quello destro O_2 e che si ripristini il volume di liquido originale.

Misurazione

- Richiudere i due rubinetti smerigliati.
- Accendere la tensione $U_0 = 20\text{ V}$.
- Osservare la generazione di gas nel tubo di raccolta del gas H_2 (polo negativo) dell'apparecchio di scomposizione dell'acqua e far scorrere verso il basso il recipiente di livello di modo che la colonna di liquido presente all'interno di quest'ultimo e nel tubo di raccolta del gas H_2 rimanga alla medesima altezza (Fig. 2 in basso).

Non appena la colonna di liquido raggiunge la tacca dei 5 ml:

- Premere "Pausa" nella barra del menu del software per avviare la registrazione dei valori di misurazione. La corrente aumenta molto lentamente circa 5 mA/min.

Non appena la colonna di liquido raggiunge la tacca dei 25 ml:

- Nella barra del menu del software premere un'altra volta "Pausa" per interrompere la registrazione dei valori di misurazione e togliere la tensione U_0 .
- Nella barra del menu del software, premere "File" e con "Salva..." salvare i dati di misurazione in formato csv (per Excel®).
- Misurare la temperatura ambiente θ e la pressione atmosferica p annotando entrambi i valori.

ESEMPIO DI MISURAZIONE

Volume iniziale V_1 : 5 cm³
 Volume finale V_2 : 25 cm³
 Temperatura ambiente θ : 27,5°C
 Pressione atmosferica p : 1012 hPa

Index	DateTime	Value	Unit	UValue	UUnit
0	06.07.2015 17:56:11	0,757	A	0,757	A
1	06.07.2015 17:56:13	0,757	A	0,757	A
2	06.07.2015 17:56:14	0,757	A	0,757	A
3	06.07.2015 17:56:15	0,757	A	0,757	A
4	06.07.2015 17:56:16	0,757	A	0,757	A
5	06.07.2015 17:56:17	0,757	A	0,757	A
6	06.07.2015 17:56:18	0,757	A	0,757	A
7	06.07.2015 17:56:19	0,757	A	0,757	A
8	06.07.2015 17:56:20	0,757	A	0,757	A
9	06.07.2015 17:56:21	0,757	A	0,757	A
10	06.07.2015 17:56:22	0,757	A	0,757	A
11	06.07.2015 17:56:23	0,757	A	0,757	A
12	06.07.2015 17:56:24	0,757	A	0,757	A
13	06.07.2015 17:56:25	0,757	A	0,757	A
14	06.07.2015 17:56:27	0,757	A	0,757	A
15	06.07.2015 17:56:28	0,757	A	0,757	A
16	06.07.2015 17:56:29	0,757	A	0,757	A
17	06.07.2015 17:56:30	0,757	A	0,757	A
18	06.07.2015 17:56:31	0,757	A	0,757	A
19	06.07.2015 17:56:32	0,757	A	0,757	A
20	06.07.2015 17:56:33	0,757	A	0,757	A
21	06.07.2015 17:56:34	0,757	A	0,757	A
22	06.07.2015 17:56:35	0,757	A	0,757	A
23	06.07.2015 17:56:36	0,757	A	0,757	A
24	06.07.2015 17:56:37	0,757	A	0,757	A
25	06.07.2015 17:56:38	0,757	A	0,757	A
26	06.07.2015 17:56:40	0,757	A	0,757	A
27	06.07.2015 17:56:41	0,757	A	0,757	A
28	06.07.2015 17:56:42	0,757	A	0,757	A
29	06.07.2015 17:56:43	0,757	A	0,757	A
30	06.07.2015 17:56:44	0,757	A	0,757	A
31	06.07.2015 17:56:45	0,759	A	0,759	A
32	06.07.2015 17:56:46	0,759	A	0,759	A
33	06.07.2015 17:56:47	0,759	A	0,759	A
34	06.07.2015 17:56:48	0,759	A	0,759	A
35	06.07.2015 17:56:49	0,759	A	0,759	A
36	06.07.2015 17:56:50	0,759	A	0,759	A
37	06.07.2015 17:56:51	0,759	A	0,759	A
38	06.07.2015 17:56:53	0,759	A	0,759	A
39	06.07.2015 17:56:54	0,757	A	0,757	A
40	06.07.2015 17:56:55	0,757	A	0,757	A
41	06.07.2015 17:56:56	0,757	A	0,757	A
42	06.07.2015 17:56:57	0,759	A	0,759	A
43	06.07.2015 17:56:58	0,757	A	0,757	A
44	06.07.2015 17:56:59	0,759	A	0,759	A
...
198	06.07.2015 17:59:45	0,769	A	0,769	A

Fig. 3: Rappresentazione dei valori di misurazione registrati con il multimetro digitale in Excel® (estratto dal file csv).

ANALISI

- Aprire il file csv con i valori di misurazione della corrente in funzione del tempo ad es. in Excel® (Fig. 3).
- Convertire i valori di tempo nella colonna "DateTime" nel formato "Numero" con 5 posizioni decimali.
- Sottrarre da tutti i valori nella colonna "DateTime" il valore della prima cella.
- Moltiplicare tutti i valori nella colonna "DateTime" per 86400 s, quindi convertire nel formato "Numero" con 0 posizioni decimali. I valori di tempo ora sono espressi in secondi (Fig. 4).

Index	DateTime	Value	Unit	UValue	UUnit
0	0	0,757	A	0,757	A
1	2	0,757	A	0,757	A
2	3	0,757	A	0,757	A
3	4	0,757	A	0,757	A
4	5	0,757	A	0,757	A
5	6	0,757	A	0,757	A
6	7	0,757	A	0,757	A
7	8	0,757	A	0,757	A
8	9	0,757	A	0,757	A
9	10	0,757	A	0,757	A
10	11	0,757	A	0,757	A
11	12	0,757	A	0,757	A
12	13	0,757	A	0,757	A
13	14	0,757	A	0,757	A
14	16	0,757	A	0,757	A
15	17	0,757	A	0,757	A
16	18	0,757	A	0,757	A
17	19	0,757	A	0,757	A
18	20	0,757	A	0,757	A
19	21	0,757	A	0,757	A
20	22	0,757	A	0,757	A
21	23	0,757	A	0,757	A
22	24	0,757	A	0,757	A
23	25	0,757	A	0,757	A
24	26	0,757	A	0,757	A
25	27	0,757	A	0,757	A
26	29	0,757	A	0,757	A
27	30	0,757	A	0,757	A
28	31	0,757	A	0,757	A
29	32	0,757	A	0,757	A
30	33	0,757	A	0,757	A
31	34	0,759	A	0,759	A
32	35	0,759	A	0,759	A
33	36	0,759	A	0,759	A
34	37	0,759	A	0,759	A
35	38	0,759	A	0,759	A
36	39	0,759	A	0,759	A
37	40	0,759	A	0,759	A
38	42	0,759	A	0,759	A
39	43	0,757	A	0,757	A
40	44	0,757	A	0,757	A
41	45	0,757	A	0,757	A
42	46	0,759	A	0,759	A
43	47	0,757	A	0,757	A
44	48	0,759	A	0,759	A
...
198	214	0,769	A	0,769	A

Fig. 4: Rappresentazione dei valori di misurazione registrati con il multimetro digitale in Excel® (estratto dal file csv) dopo l'adeguamento del formato data-tempo.

- Riportare graficamente i valori misurati per la corrente (colonna "Value") rispetto al tempo in secondi (colonna "DateTime") (Fig. 5).

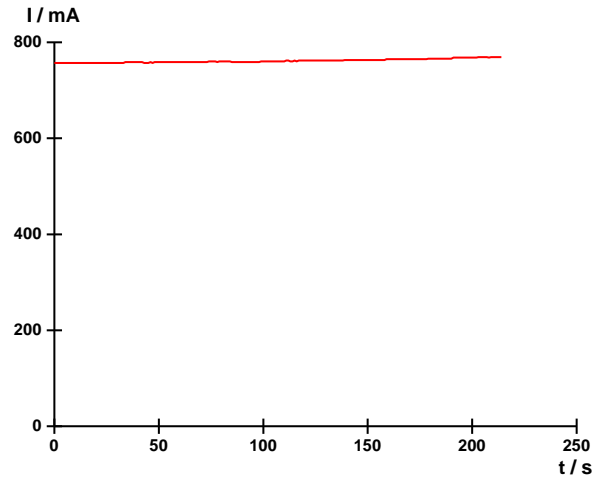


Fig. 5: Dipendenza della corrente dal tempo.

La corrente aumenta nel tempo in maniera pressoché lineare.

- Adattare una retta $I(t) = m \cdot t + k$ ai punti di misurazione:

$$(4) \quad m = 6,0 \cdot 10^{-5} \frac{A}{s} \\ k = 0,7554 A$$

- Determinare la carica Q in base a (2) come segue ($t_{max} = 214 s$, v. Fig. 4):

$$(5) \quad Q = \int_0^{t_{max}} I(t) dt = \int_0^{t_{max}} (m \cdot t + k) dt \\ = \int_0^{t_{max}} m \cdot t dt + \int_0^{t_{max}} k dt = \frac{1}{2} \cdot m \cdot t_{max}^2 + k \cdot t_{max} \\ = 163 As$$

- Calcolare il volume di idrogeno:

$$(6) \quad V_{H_2} = V_2 - V_1 = 20 cm^3$$

- Calcolare la temperatura assoluta:

$$(7) \quad T = \theta + 273K = 300,5K$$

Per la valenza degli ioni di idrogeno vale $z_H = 1$. Dalle equazioni (1) e (3) si ottiene quindi l'equazione condizionale per la costante di Faraday

$$(8) \quad F = Q \cdot \frac{R \cdot T}{2 \cdot p \cdot V_{H_2} \cdot n_H} = Q \cdot \frac{R \cdot T}{2 \cdot p \cdot V_{H_2}}$$

Con le grandezze calcolate in (5), (6) e (7) e la pressione atmosferica misurata p si ottiene infine il valore

$$(9) \quad F = 163 As \cdot \frac{8,324 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 300,5K}{2 \cdot 1012hPa \cdot 20cm^3} = 10,1 \cdot 10^4 \frac{As}{mol}$$

Il valore risultante dalla misurazione coincide fino al 5% con il valore di letteratura $F = 9,6 \cdot 10^4 As/mol$.

A titolo di confronto, può essere determinato anche il volume V_{O_2} dell'ossigeno raccolto. Esso sarà pari solo alla metà del volume di idrogeno, in quanto per ogni molecola di acqua scissa si separano due ioni di idrogeno e uno di ossigeno. Pertanto la valenza degli ioni di ossigeno sarà $z_O = 2$.

INFORMAZIONI AGGIUNTIVE

Si riscontrano errori sistematici associati soprattutto a soluzione dell'ossigeno nell'elettrolita, bolle di gas trattenute sulle pareti di vetro, aumento della temperatura dell'elettrolita e del gas in seguito al passaggio di corrente.

L'ossigeno atomico separato con l'elettrolisi reagisce in parte con la formazione di acido persolforico. La quantità di ossigeno raccolta è pertanto leggermente inferiore rispetto alla quantità di ossigeno espulsa. Per questo, per effettuare la valutazione si prende la quantità di idrogeno.

