

# Elettrolisi dell'acqua (in soluzione acida) e conferma della seconda legge di Faraday

## Materiale occorrente:

- un elettrometro di Hoffmann;
- un trasformatore raddrizzatore.

## Reattivi:

- soluzione (20%) di acido solforico.

## Pericoli:

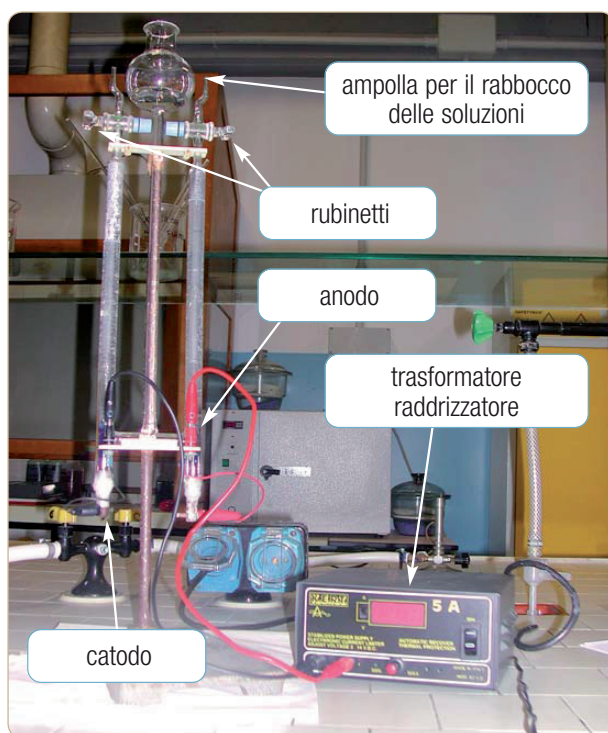
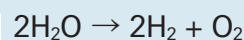
- prestare molta attenzione nella preparazione della soluzione di acido solforico, indossare guanti e maschera protettiva.

## PRINCIPIO

L'elettrolisi è un fenomeno elettrochimico che consiste nel far passare della corrente continua in una soluzione di elettroliti.

La cella elettrolitica è composta da due elettrodi di varia composizione (**metalli, grafite** ecc.) immersi in una soluzione di elettroliti.

Nel caso specifico, faremo passare della corrente continua in una soluzione acquosa di acido solforico, realizzando la seguente reazione:



**Figura 1**

Elettrometro di Hoffmann

La reazione non è spontanea ( $\Delta G > 0$ ), il che significa che avviene solo quando si fornisce energia dall'esterno.

Gli aspetti quantitativi legati all'elettrolisi sono descritti dalla seconda legge di Faraday, la quale afferma che al passaggio di 1 mole di elettroni (**1 Farad = 96.485,31 Coulomb**) agli elettrodi (**positivo e negativo**) si scarica la massa di un equivalente di sostanza.

## METODICA

Per l'elettrolisi dell'acqua utilizziamo l'elettrometro di Hoffmann (**figura 1**).

Lo strumento è composto da due burette capovolte unite da un tubo orizzontale, collegato a sua volta con un tubo verticale portante nella parte superiore un'ampolla (che serve a riempire l'elettrometro con la soluzione di cui si vuole effettuare l'elettrolisi). Nella parte inferiore delle burette capovolte vengono inseriti gli elettrodi di grafite ai quali si collegano i cavi di alimentazione provenienti da un trasformatore raddrizzatore (**figura 2**).

Il trasformatore raddrizzatore serve a trasformare la corrente elettrica di rete, a 220 volt di tensione e 50 Hertz di frequenza, in corrente continua.

La corrente alternata non può essere utilizzata per l'elettrolisi perché cambia la propria polarità (**il polo positivo diventa negativo e viceversa**) 50 volte al secondo (**50 Hz**).

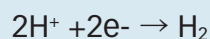


Figura 2

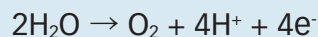
Trasformatore raddrizzatore

L'alternanza della polarità fa sì che le specie chimiche non ricevano e non producano elettroni, quindi non si scarichino agli elettrodi.

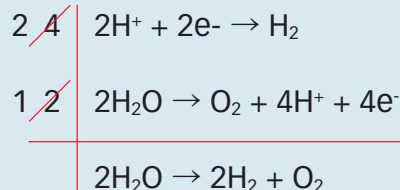
Al polo negativo (**catodo**) avviene la reazione di riduzione:



Al polo positivo (**anodo**) si ha la reazione di ossidazione:



La reazione complessiva diviene:



Si riempie l'elettrometro di Hoffmann con una soluzione al 20% di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

La soluzione di acido solforico si prepara sciogliendo in un becher 60 millilitri di acido solforico concentrato (98%) in 100 di millilitri di acqua; una volta sciolto completamente l'acido si porta il volume con acqua distillata approssimativamente a 300 millilitri.



Figura 3

Sviluppo di idrogeno

**Attenzione: la soluzione deve essere preparata dai docenti o dal personale tecnico qualificato versando sempre l'acido concentrato in acqua e mai viceversa!**

L'acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) serve ad aumentare la conducibilità dell'acqua distillata, poiché questa ultima si può ritenere quasi un isolante.

Una volta completate le operazioni di:

- collegamento degli elettrodi con i cavi dell'alimentatore;
- riempimento dello strumento con la soluzione acida;

si accende il trasformatore leggendo sul display digitale l'intensità di corrente che attraversa il circuito, e si misura accuratamente la durata dell'esperimento. Si nota subito la produzione di idrogeno molecolare (catodo) e di ossigeno molecolare (anodo). Nell'esperienza che abbiamo condotto l'amperometro misura 0,11 A (**ampere**).

Si fa procedere la reazione e si misura con un cronometro il tempo necessario a produrre 10 millilitri di idrogeno ( $\text{H}_2$ ).

Il tempo si misura con un cronometro centesimale partendo dal momento in cui nella buretta si legge il volume di 5 millilitri, fino a 15 millilitri (**15 ml – 5 ml = 10 ml**).

Il tempo da noi misurato è:

$$t = 12'10''00 \text{ c} = 730,00 \text{ s (secondi)}$$

**CALCOLI**

Calcoliamo adesso la massa di idrogeno che si sviluppa al catodo (polo negativo).  
 Al passaggio di 1 F (**Farad**) in un circuito elettrolitico si deposita 1 equivalente di sostanza. Per l'idrogeno questa quantità corrisponde a 1,0079 grammi.  
 La massa equivalente (**ME**) dell'idrogeno (H<sub>2</sub>) è appunto 1,0079 g/equivalente.  
 L'intensità di corrente è data dal rapporto della quantità di carica che attraversa il circuito in un secondo:

$$I = Q / t$$

Perciò la carica totale passata nel circuito è data dalla relazione:

$$Q = I \cdot t = 0,11 \text{ C/s} \cdot 730,00 \text{ s} = 80,3 \text{ C}$$

Dalla seguente proporzione otteniamo i grammi di idrogeno prodotti:

$$1,0079 \text{ g} : 96485,31 \text{ C} = g(\text{H}_2) : 80,3 \text{ C}$$

Da cui si ricava:

$$g(\text{H}_2) = 80,3 \text{ C} \cdot 1,0079 \text{ g} / 96485,31 \text{ C} = 8,388 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Calcoliamo adesso la massa dell'idrogeno applicando la legge universale dei gas:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Dove:

- visto che la reazione è condotta a pressione atmosferica, il dato della pressione **P** è ottenibile dal barometro della stazione barometrica del laboratorio;
- **V** è il volume di idrogeno sviluppatosi misurato in litri;
- **n** è il numero delle moli dell'idrogeno;
- **R** è la costante universale dei gas (0,0821 l • atm / °K • mole);
- **T** è la temperatura misurata con il termometro del laboratorio espressa in gradi Kelvin (°K).

I dati da noi ottenuti sono:

- **P = 780 mmHg = 1,011 atm;**
- **V = 10 ml = 1 • 10<sup>-2</sup> l;**
- **T = 21,7°C = 294,86°K.**

Le moli sono date dalla seguente relazione:

$$n = (P \cdot V) / (R \cdot T) = (1,011 \text{ atm} \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ l}) / (0,0821 \text{ l} \cdot \text{atm} / \text{°K} \cdot \text{mole} \cdot 294,86 \text{ °K}) = 4,176 \cdot 10^{-4} \text{ moli}$$

Essendo la massa molecolare dell'idrogeno 2,0158 g/mole, la massa dell'idrogeno viene data dalla seguente relazione:

$$M_{\text{idrogeno}} = 4,176 \cdot 10^{-4} \text{ moli} \cdot 2,0158 \cdot 10^{-4} \text{ g/moli} = 8,419 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Il dato ottenuto con questo metodo alternativo è molto vicino al dato ottenuto applicando la seconda legge di Faraday.

### DENSITÀ DELL'IDROGENO E CALCOLO DEL NUMERO DI AVOGADRO DAI DATI SPERIMENTALI.

#### Dati sperimentali

Pressione atmosferica **P = 780 mmHg = 1,011 atm**;

Temperatura atmosferica **T = 21,7°C = 294,86°K**;

Intensità della corrente applicata **I = 0,11 A**;

Tempo di scarica **t = 730 s**;

Volume di idrogeno ottenuto: **10 ml = 1 · 10<sup>-2</sup> l**

#### Calcolo della densità dell'idrogeno dai dati sperimentali.

La densità dei gas si misura in grammi su litro (g/l) in condizioni standard di temperatura e pressione (STP).

Le condizioni standard si realizzano a 0°C (273,16°K) e a 1 atmosfera (atm) di pressione.

L'esperienza è stata condotta a 21,7°C (294,86°K) e ha prodotto un volume, a questa temperatura, di 10 millilitri (1 · 10<sup>-2</sup> l), quindi bisogna calcolare il volume corrispondente dello stesso gas a 0°C (273,16°K).

Per fare ciò applichiamo la legge combinata dei gas:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

Dove **P<sub>1</sub>** è la pressione atmosferica (**1,011 atm**), **V<sub>1</sub>** è il volume misurato (**1 · 10<sup>-2</sup> l**), **T<sub>1</sub>** la temperatura atmosferica (**294,86°K**) alla quale si è effettuato l'esperimento; **P<sub>2</sub>** e **T<sub>2</sub>** sono, rispettivamente, la pressione e la temperatura STP (**1 atm** e **273,16°K**) e **V<sub>2</sub>** è il volume incognito in condizioni STP.

Sostituendo otteniamo:

$$V_2 = \frac{1,011 \text{ atm} \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot 273,16^\circ\text{K}}{294,86^\circ\text{K}} = 9,362 \cdot 10^{-3} \text{ l}$$

La massa dell'idrogeno, come sappiamo dai calcoli già svolti, risulta essere:

$$M_{\text{H}_2} = 8,388 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Per cui la densità (g/l) in condizioni STP sarà:

$$d^{\text{STP}} = \frac{8,388 \cdot 10^{-4} \text{ g}}{9,362 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 8,961 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$$

Il valore calcolato dai dati sperimentali è molto vicino al valore tabulato ( $8,990 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$ ) nella tabella 2.

Gas	densità STP (g/l)
Idrogeno (H <sub>2</sub> )	0,0899
Azoto (N <sub>2</sub> )	1,25
Ossigeno (O <sub>2</sub> )	1,43
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	3,21
Metano (CH <sub>4</sub> )	0,716

**Tabella 1** Densità STP di alcuni gas

### Calcolo del numero di Avogadro (N) dai dati sperimentali.

Il numero degli elettroni passati nel circuito durante l'esperienza è dato dal rapporto tra la quantità di carica passata (**80,3 Coulomb**) e la carica di un singolo elettrone ( $1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$ ):

$$n_{e^-} = \frac{80,3 \text{ C}}{1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ C/e}^-} = 5,012 \cdot 10^{20} e^-$$

Se con questo numero di elettroni sono stati prodotti  $8,388 \cdot 10^{-4}$  grammi di idrogeno, con quanti elettroni si produrrà un equivalente di idrogeno la cui massa equivalente è **1,0079 g/eq**?

Basta impostare una semplice proporzione:

$$5,012 \cdot 10^{20} e^- \cdot 1,0079 \text{ g/eq}$$

$$x_{e^-} = \frac{5,012 \cdot 10^{20} e^- \cdot 1,0079 \text{ g/eq}}{8,388 \cdot 10^{-4} \text{ g}}$$

$$x_{e^-} = 6,022 \cdot 10^{23} e^- / \text{eq}$$

Questo risultato conferma ulteriormente la seconda legge di Faraday e corrisponde, in maniera molto accurata, al numero di Avogadro.