

Misura della costante di Faraday

Questo esperimento di elettrochimica permette di misurare la costante di Faraday

$$F = N_A e = (\text{Costante di Avogadro}) \cdot (\text{carica elementare})$$

ed inoltre, utilizzando la legge di Stokes (per sfere che si muovono in un liquido viscoso), permette di misurare approssimativamente le dimensioni di uno ione in soluzione.

• Materiale occorrente

- Un amperometro
- Un voltmetro
- Una bilancia
- Un generatore di corrente
- Filo conduttore
- Diversi elettrodi di rame (di cui due piani)
- Un contenitore graduato
- Soluzione di solfato di rame (a bassa concentrazione: una dose indicativa è un cucchiaino di solfato di rame in mezzo litro d'acqua)

• Montaggio ed esecuzione dell'esperimento

La figura mostra il semplicissimo schema elettrico di questo esperimento: i due elettrodi di rame vengono messi nel contenitore della soluzione e collegati al generatore. Si inserisce in serie un amperometro per misurare la corrente che attraversa la soluzione. È possibile utilizzare altri sali diversi dal solfato di rame, ad esempio il solfato di zinco con elettrodi di zinco, ma il solfato di rame ha il vantaggio di avere un bel colore azzurro e dal colore della soluzione è facile stimare ad occhio la concentrazione del sale.

La misura della concentrazione (in termini di peso per unità di volume) si fa misurando la massa M di un volume noto V di soluzione preparato a partire da una massa d'acqua iniziale $M_{\text{H}_2\text{O}}$. Allora la densità di massa della soluzione è data da:

$$\delta = \frac{M}{V} = \frac{M_{H_2O} + M_{CuSO_4}}{V}$$

e quindi la densità di massa del solfato di rame disciolto in acqua è

$$\delta_{CuSO_4} = \frac{M_{CuSO_4}}{V} = \frac{M - M_{H_2O}}{V}.$$

Si ricordi ora che il peso atomico di rame, zolfo e ossigeno è:

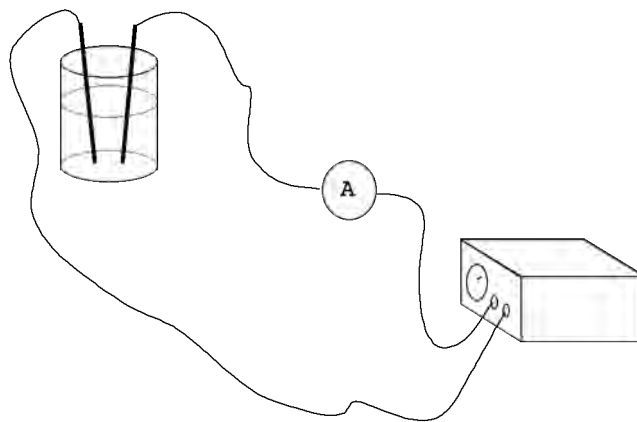
$$A_{Cu} = 63.546$$

$$A_S = 32.06$$

$$A_O = 15.9994$$

quindi il peso molare del solfato di rame è 159.6036 g e dunque la concentrazione del solfato di rame in acqua in unità di numero di molecole per centimetro cubo è

$$c = \frac{\delta_{CuSO_4} (g/cm^3)}{159.6036 g} N_A$$

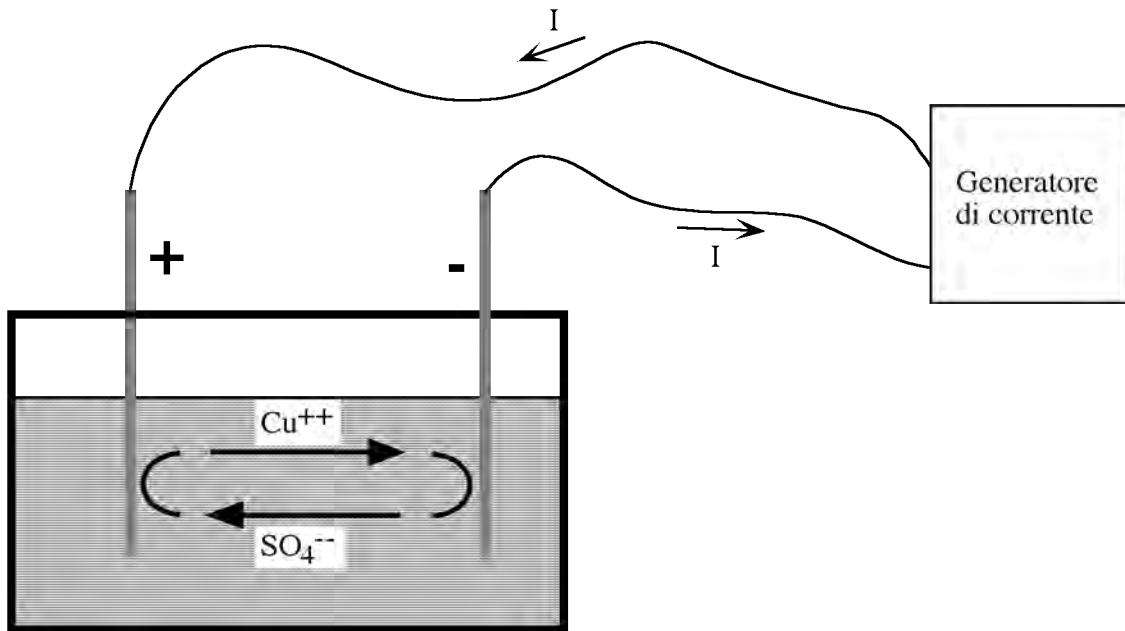


Se la soluzione non è troppo concentrata si può supporre che il sale sia completamente dissociato in ioni Cu^{++} e ioni SO_4^{-} : quando c'è una differenza di potenziale tra i due elettrodi i cationi (gli ioni Cu^{++}) si muovono verso il catodo, mentre gli anioni (gli ioni SO_4^{-}) si muovono verso l'anodo.

Quando i cationi raggiungono il catodo la loro carica viene neutralizzata e si depositano sul catodo come rame metallico. Quando gli anioni raggiungono l'anodo si combinano con il rame dell'elettrodo, e perciò portano via uno ione Cu^{++} all'anodo, che si ritrova così con un eccesso di due cariche negative. Allora al trasporto di carica corrisponde anche un trasporto di massa, con rame che viene sottratto all'anodo e depositato sul catodo. Nel corso

dell'esperimento è chiaramente visibile la corrosione di un elettrodo e la crescita dell'altro. Entrambe le specie ioniche contribuiscono alla corrente totale:

$$I = I_{Cu^{++}} + I_{SO_4^{--}}.$$



In generale la corrente che attraversa la soluzione varia nel tempo (il generatore non è un generatore di corrente ideale, e la variazione di dimensione degli elettrodi produce una variazione resistenza equivalente, e quindi di corrente), e la carica totale che è passata nel tempo Δt è data dall'integrale

$$Q = \int_0^{\Delta t} I(t) dt.$$

D'altra parte se la massa sottratta all'anodo è Δm , e A è il peso atomico del rame, allora sono transitati $\frac{\Delta m}{A} N_A$ atomi di rame da un elettrodo all'altro, e poiché si tratta di rame bivalente, la quantità totale di carica trasportata è

$$Q = \frac{2\Delta m}{A} N_A e.$$

Uguagliando le due espressioni si ottiene la costante di Faraday F :

$$F = N_A e = \frac{A}{2\Delta m} \int_0^{\Delta t} I(t) dt.$$

Adesso ripetiamo l'esperimento con la coppia di elettrodi piani di superficie S che mettiamo affacciati uno all'altro ad una distanza L . Ora è possibile calcolare la velocità di deriva in termini di quantità che possiamo misurare facilmente, infatti la corrente è data da

$$I = |\vec{J}| \cdot S \approx 4cev_{eq}S$$

$$= \frac{V}{R}$$

e perciò

$$v_{eq} = \frac{V}{4ceSR},$$

dove V è la differenza di potenziale applicata, e è la carica elementare, e il fattore 4 compare perché la corrente è dovuta agli ioni di entrambi i segni – entrambi con carica $2e$ (si suppone che la concentrazione del solfato di rame sia piccola e che esso sia completamente dissociato, e inoltre che la velocità di deriva sia la stessa per le due specie ioniche). Se si suppone che gli ioni in movimento nella soluzione acquosa si comportino come piccole sferette e che la *legge di Stokes* valga ancora per oggetto così piccoli, si trova che all'equilibrio

$$\text{forza d' attrito} = 6\pi\eta r v_{eq} = 2e \frac{V}{L}$$

e quindi il raggio di uno ione è dato approssimativamente da

$$r = \frac{4ce^2 SR}{3\pi\eta L}$$

dove η è la viscosità dell'acqua a temperatura ambiente: $\eta = 10^{-3} \frac{N \cdot s}{m^2}$.

• **Domanda:** Alla luce della derivazione fatta, è possibile dire se la legge di Ohm vale per soluzioni elettrolitiche?