

In una vaschetta di vetro, piena di acqua distillata, inseriamo due conduttori metallici (elettrodi) e li colleghiamo ad un generatore e ad un amperometro, come in figura. L'amperometro ci darà $I=0$. Non vi è passaggio di corrente, poiché l'acqua distillata è un isolante. Se nell'acqua sciogliamo una sostanza organica, tipo lo zucchero, l'amperometro continuerà a segnare zero. La soluzione di acqua e zucchero è anche essa isolante. Se invece nell'acqua sciogliamo un sale, tipo NaCl (cloruro di sodio), o un acido, tipo HCl (acido cloridrico), o una base, tipo NaOH (idrossido di sodio), l'amperometro ci segnerà una intensità di corrente diversa da zero. La soluzione è perciò un conduttore. Ci sono all'interno di queste soluzioni delle cariche elettriche libere di spostarsi. Tutte le sostanze, che, sciolte in acqua distillata, la fanno diventare conduttrice, si chiamano sostanze elettrolitiche e la soluzione è elettrolitica. Tali sostanze sono formate da molecole, costituite da ioni positivi e negativi, che sono tenuti insieme dalla forza di attrazione di Coulomb, che nell'aria avrà un valore pari a $KQ_A Q_B / r^2$. Quando sono immerse in acqua, che è un isolante, la forza di attrazione diviene 81 volte più piccola. Il legame fra ioni positivi e negativi perciò in acqua diviene più labile e viene facilmente rotto. Gli ioni perciò si separano e diventano delle cariche elettriche libere di spostarsi all'interno della soluzione. Sotto l'azione del campo elettrico creato dalla differenza di potenziale gli ioni positivi si sposteranno verso l'elettrodo negativo e gli ioni negativi verso quello positivo, dando luogo ad un flusso di cariche, corrente elettrica. Per i conduttori elettrolitici vale la legge di Ohm. L'intensità di corrente elettrica è direttamente proporzionale alla differenza di potenziale e il rapporto $\Delta V / I$ ci dà una costante che è la resistenza della cella elettrolitica (vaschetta con elettrodi e piena di una soluzione elettrolitica). La resistenza di una cella è direttamente proporzionale alla distanza fra gli elettrodi, inversamente proporzionale alla superficie degli elettrodi e la costante di proporzionalità dipende dal tipo di soluzione. $R = \rho l / S$ con ρ che varia al variare della soluzione. Se si prendono due celle elettrolitiche identiche e in una si mette una soluzione 1 molare di un sale, un acido o una base, formati da ioni monovalenti, e nell'altra una soluzione 2 molare di un sale, acido o base, formati sempre da ioni monovalenti, la resistenza di quest'ultima è la metà della prima. La molarità rappresenta il numero di moli di soluto presenti in un litro di soluzione. Nella seconda cella sono perciò presenti un numero di ioni positivi e negativi doppi rispetto alla prima. Quindi nella seconda cella sono presenti un numero doppio di cariche libere di spostarsi, e, a parità di differenza di potenziale, la intensità di corrente è doppia. Possiamo perciò dire che la resistività di una cella è inversamente proporzionale alla molarità della soluzione.

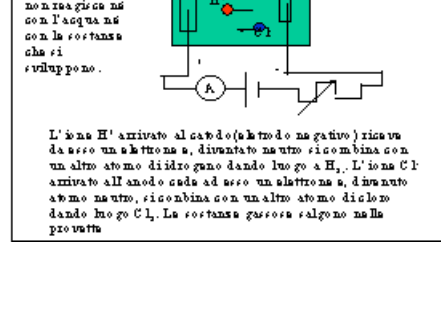
Se nelle due celle inseriamo due soluzioni 1 molare, ma nella prima di un composto, formato da ioni con due cariche, e nella seconda di un composto, formati da ioni con una sola carica, la resistenza della prima è metà della resistenza della seconda. Sono in questo caso presenti lo stesso numero di ioni, ma nella prima ogni ione ha due cariche, nella seconda una carica. La resistività è inversamente proporzionale pure al numero di cariche n , possedute dagli ioni in soluzione. Noto n e la resistività si può però risalire alla molarità della soluzione. Il problema è però che il passaggio di corrente che avviene in una soluzione elettrolitica è accompagnato da reazioni che gli ioni subiscono ai due elettrodi dove cedono o acquistano elettroni, con conseguente variazione durante la misura della concentrazione della soluzione.

Questo problema superato viene superato, facendo le misure in corrente alternata, come successivamente sarà visto.

Leggi di Faraday sull'elettrolisi.

Queste due leggi sono state ottenute da Faraday, che misurò le quantità di sostanza che nell'elettrolisi si sviluppano o si depositano agli elettrodi della cella elettrolitica. Nell'elettrolisi di una soluzione di HCl acido cloridrico, agli elettrodi si sviluppano idrogeno e cloro. Se mantengo l'intensità di corrente costante per un intervallo di tempo Δt , la quantità di idrogeno o cloro sviluppato è direttamente proporzionale a tale intervallo di tempo. Si può perciò dire che:

La massa di sostanza che si forma ad un elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di carica che attraversa la soluzione.

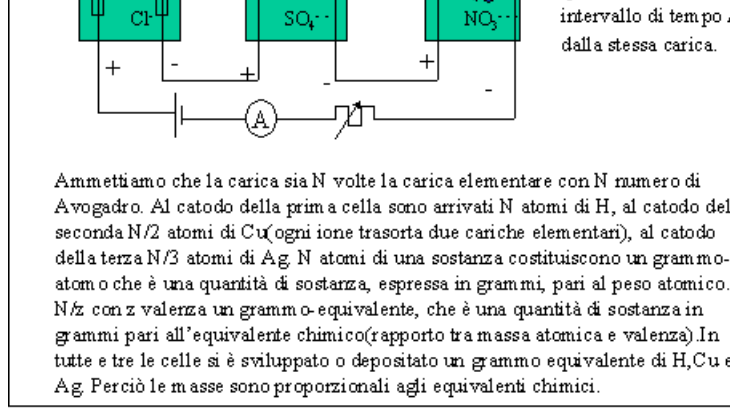


Infatti se I è costante, $I\Delta t$ rappresenta la quantità di carica che attraversa la soluzione nel tempo Δt . Ricordandoci che la carica nelle soluzioni elettrolitiche è trasportata dagli ioni, è naturale che se raddoppia la carica sono raddoppiati il numero di ioni che è arrivato agli elettrodi e che dopo aver ceduto o acquistato un elettrone forma, in questo caso il cloro o l'idrogeno.

Per ottenere la seconda legge di Faraday, si dispongono tre celle elettrolitiche in serie, in modo che siano attraversate dalla stessa corrente. La prima è formata da una soluzione di HCl, i cui ioni sono monovalenti, trasportano una singola carica elementare, la seconda da una soluzione di $CuSO_4$ (solfato di rame) con ioni bivalenti e la terza da $AgNO_3$ (nitrate di argento) con ioni trivalenti.

Si ottiene che:

in celle attraversate dalla stessa carica le masse di sostanze, che si depositano agli elettrodi sono direttamente proporzionali agli equivalenti chimici (rapporto tra massa atomica e valenza).



Ammettiamo che la carica sia N volte la carica elementare con N numero di Avogadro. Al catodo della prima cella sono arrivati N atomi di H, al catodo della seconda $N/2$ atomi di Cu (ogni ione trasporta due cariche elementari), al catodo della terza $N/3$ atomi di Ag. N atomi di una sostanza costituiscono un grammo-atomo che è una quantità di sostanza, espressa in grammi, pari al peso atomico. N/z con z valenza un grammo-equivalente, che è una quantità di sostanza in grammi pari all'equivalente chimico (rapporto tra massa atomica e valenza). In tutte e tre le celle si è sviluppato o depositato un grammo equivalente di H, Cu e Ag. Perciò le masse sono proporzionali agli equivalenti chimici.

Se con n indichiamo il numero di ioni arrivati ad un elettrodo $n \cdot m$ con m massa di un atomo sarà la massa M di sostanza che si forma all'elettrodo. D'altro canto se z è la valenza ogni ione trasporta una carica pari a $z \cdot e$ con e carica elementare (pari in valore assoluto alla carica di un elettrone). La carica trasportata sarà perciò $q = n \cdot z \cdot e$.

Da questa possiamo ricavare $n = q / (z \cdot e)$.

$$M = n \cdot m = \frac{q}{z \cdot e} \cdot m$$

Se indichiamo con A il grammo-atomo (quantità di sostanza in grammi pari alla massa atomica m) e con N il numero di Avogadro (un grammo atomo di una qualsiasi sostanza contiene un numero di atomi eguale al numero di Avogadro) sarà $m = A / N$.

$$M = \frac{A}{N} \frac{q}{z \cdot e}$$

$$M = \frac{A}{z} \frac{q}{N \cdot e}$$

Questa formula contiene le due leggi di Faraday. Infatti stabilita la soluzione A e z sono costanti e si ha che la massa è direttamente proporzionale alla carica. Se abbiamo più celle con soluzioni diverse q è la stessa per tutte e la massa è proporzionale ad A/z (equivalente chimico).

Si noti che per produrre un grammo equivalente di una qualsiasi sostanza la cella deve essere attraversata dalla stessa carica $q = Ne$. Tale carica è chiamata F (costante di Faraday) con $F = 96490$ coulomb. Quindi $e = F / N = 96490 / (6,02 \cdot 10^{23}) = 1,6 \cdot 10^{-19}$ coulomb.