Elettroliti

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

Grado di dissociazione α è la frazione di mole che all'equilibrio ha subito dissociazione

$\alpha : 1 = n°_{\text{mol dissociate}} : n°_{\text{mol iniziali}}$

$$\alpha = \frac{n^o_{mol(dissociate)}}{n^o_{mol(iniziali)}} \qquad 0 \le \alpha \le 1$$

	$AB \rightleftharpoons$	$A^+ +$	B^-
Per una mole di AB	$1 - \alpha$	α	α
Per n moli di AB	$n(1 - \alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha$

Il numero totale delle particelle, all'equilibrio, sono: $\mathbf{N_{tot} = n\,(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha}$

Indicando con **n** il numero di particelle che provengono dalla dissociazione di una singola molecola si ha:

$$N_{tot} = n - n\alpha + \nu\, n\alpha$$

$$N_{tot} = n\,(1 - \alpha + \nu\alpha)$$

$$\mathbf{N_{tot} = n\,[\,1 + \alpha\,(\nu - 1)]}$$

$$N_{tot} = n\,[\,1 + \alpha\,(\nu - 1)\,]$$

[1 + a (n -1)] = Fattore di dissociazione

Per $\alpha = 0$ $\quad N_{tot} = n$ **soluto non elettrolita**

Per $\alpha = 1$ $\quad N_{tot} = n\,\nu$ **elettrolita forte**

Per $\quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad N_{tot} = n\,[\,1 + \alpha\,(\nu - 1)\,]$ **elettrolita debole**

Proprietà colligative per le soluzioni

Influenza sulla pressione di vapore della soluzione

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = x_{soluto} \qquad x_{soluto} = \frac{n^\circ_{soluto}}{n^\circ_{soluto} + n^\circ_{solvente}}$$

Per soluzioni diluite si può trascurare $n°_{soluto}$ rispetto ad $n°_{solvente}$ e quindi la frazione molare del soluto diventa

$$x_{soluto} = \frac{n^\circ_{soluto}}{n^\circ_{solvente}}$$

$$x_{soluto} = \frac{n^\circ_{soluto}\,[1 + \alpha(\nu - 1)]}{n^\circ_{solvente}}$$

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = x_{soluto}\,[1 + \alpha(\nu - 1)]$$

Crioscopia ed Ebullioscopia

$\Delta T_{cr} = K_{cr}\ m$

$$m = \frac{n^{\circ}_{(soluto)}}{1\,kg_{(Solvente)}}$$

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} m\,[1 + \alpha(\nu - 1)]$$

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} m\,[1 + \alpha(\nu - 1)]$$

Osmosi

$p\,V = n^{\circ}_{soluto} RT$

$$\pi\ V = n_{(soluto)}\ RT\,[1 + \alpha(\nu - 1)]$$

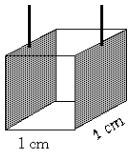
Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Le soluzioni elettrolitiche sono dei **conduttori di seconda specie**; I conduttori elettrolitici quando non intervengono fenomeni di polarizzazione seguono la legge di Ohm

$$V = R\ I$$

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

Unità di misura Ω (ohm)



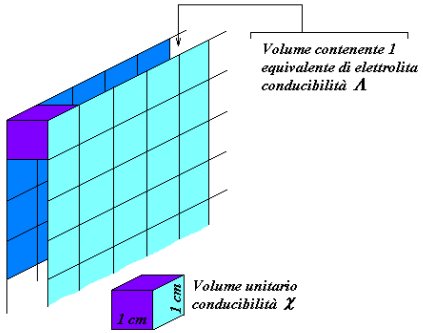
- dove con ρ si indica la **resistenza specifica** ed è una caratteristica del materiale (Ω cm)
- ***l*** è la lunghezza del conduttore
- ***s*** è la sezione del conduttore

Conduttanza o conducibilità $X = \frac{1}{R}$ Unità i misura Ω^{-1} $X = \frac{1}{\rho}\frac{S}{l}$

Conducibilità specifica $\Omega^{-1}cm^{-1}$ $\chi = \frac{1}{\rho}$

Conducibilità Equivalente

La conducibilità equivalente è la conducibilità misurata tra due elettrodi tra i quali vi è un volume di soluzione che contiene un equivalente di elettrolita.



N : 1000 (cm^3) = 1 eq : V_{eq}

$$V_{eq} = \frac{1000}{N} \left(\frac{cm^3}{eq} \right)$$

$$\Lambda = \frac{\chi\, 1000}{N} \quad \Omega^{-1}cm^{-1}\ cm^3\ eq^{-1}$$

$$\Lambda = (\Omega^{-1}cm^2\ eq^{-1})$$

Peso equivalente per un elettrolita

Indicando l'elettrolita nella generica forma:

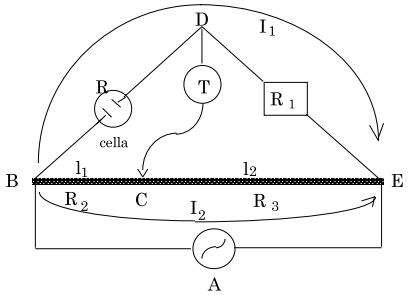
$$\mathbf{A_mB_n} \rightleftharpoons \mathbf{m\,A^{n+} + n\,B^{m-}}$$

$$P_{eq} = \frac{P_F}{m \cdot n}$$

$KCl \longrightarrow K^+ + Cl^-$	m=1, n=1	$P_{eq} = P_F/1$
$BaCl_2 \longrightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$	m=1, n=2	$P_{eq} = P_F/2$
$FeCl_3 \longrightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$	m=1, n=3	$P_{eq} = P_F/3$
$H_4SiO_4 \longrightarrow 4H^+ + (SiO_4)^{4-}$	m=4, n=1	$P_{eq} = P_F/4$
$Fe_2(SO4)_3 \longrightarrow 2Fe^{3+} + 3(SO_4)^{2-}$	m=2, n=3	$P_{eq} = P_F/6$

$$N = \frac{\dfrac{g}{P_F / Valenz}}{1\ litro\ \text{soluz.}} = \frac{n°_{mol} \cdot Valenz.}{1\ litro\ \text{soluz.}} = M \cdot Valenz.$$

Schema di un ponte di Kohlrausch per la misura della conducibilità delle soluzioni elettrolitiche



R1 sistema di resistenze note e variabili

BE resistenza a calibro costante il cui valore dipende dalla lunghezza quindi dalla posizione di **C**

T strumento che rileva il passaggio di corrente nel ramo **DC**

A generatore di corrente alternata

Quando nel ramo DC non passa corrente vuol dire che il potenziale in D è uguale a quello in C e quindi:

$$I_1 R = I_2 R_2 \qquad I_1 R_1 = I_2 R_3$$

$$\frac{R}{R_1} = \frac{R_2}{R_3} \qquad R = R_1 \frac{l_1}{l_2}$$

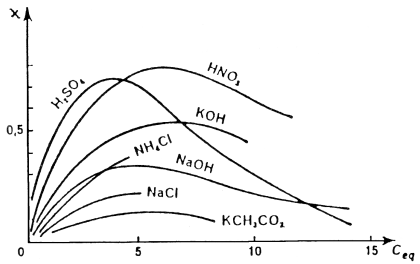


Fig. — Variazione della conduttività di alcune soluzioni acquose di elettroliti in funzione della concentrazione (*18 °C*).

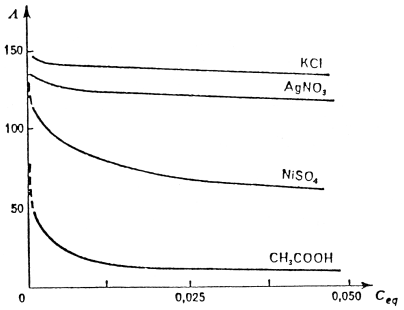
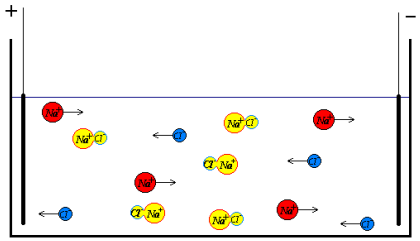


Fig. — Curve $\Lambda = \Lambda(c_{eq})$ per alcuni elettroliti (*25 °C*).



Formazione di coppie ioniche

Elettroliti

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

Grado di dissociazione α è la frazione di mole che all'equilibrio ha subito dissociazione

$\alpha : 1 = n°_{\text{mol dissociate}} : n°_{\text{mol iniziali}}$

$$\alpha = \frac{n^o_{mol(dissociate)}}{n^o_{mol(iniziali)}} \qquad 0 \le \alpha \le 1$$

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

All'equilibrio $\quad n(1-\alpha) \qquad n\alpha \qquad n\alpha$

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

Essendo K costante a T=cost.
se C tende a 0 (a T=cost. allora α tende a 1

Differenze fra le conduttanze equivalenti a diluizione infinita (a 25 °C) di coppie di elettroliti con uguale catione ed anione diverso, e con uguale anione e catione diverso.

Coppie di elettroliti con uguale catione e anioni diversi	$\Lambda°$ $\Omega^{-1}\,cm^2\,eq^{-1}$	$\Delta\,\Lambda°$	Coppie di elettroliti con uguale catione e anioni diversi	$\Lambda°$ $\Omega^{-1}\,cm^2\,eq^{-1}$	$\Delta\,\Lambda°$
KNO_3 KCl	144.9 149.8	4.9	KNO_3 $LiNO_3$	144.9 110.1	34.8
$LiNO_3$ $LiCl$	110.1 115.0	4.9	$KClO_3$ $LiClO_3$	138.1 103.3	34.8
$NaNO_3$ $NaCl$	121.5 126.4	4.9	KCl $LiCl$	149.8 115.0	34.8
NH_4NO_3 NH_4Cl	144.8 149.7	4.9	KBr $LiBr$	151.6 116.8	34.8

Legge della migrazione indipendente degli ioni di Kohlrausch

$$\Lambda^o = \lambda_+^o + \lambda_-^o$$

Numero di trasporto

t_+= frazione di carica trasportata dal catione
t_-= frazione di carica trasportata dall'anione

$$\mathbf{t_+ + t_- = 1}$$

I n° di trasporto t_+ e t_- dipendono dalla Temperatura e dalla Concentrazione

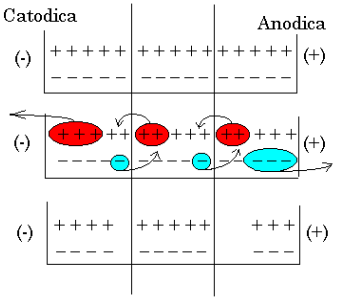
A T = cost si possono determinare i valori di t_+ e t_- a varie concentrazioni ed estrapolando per C = 0 si ottengono i valori di $t°_+$ e $t°_-$

t_+ e t_- sono direttamente proporzionali alla mobilità degli ioni in soluzione (velocità cm/sec) in un campo elettrico di E = 1 Volt/cm

$$t_+ = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} \qquad t_- = \frac{\mu_-}{\mu_+ + \mu_-}$$

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{\mu_+}{\mu_-}$$

Misura sperimentale di t_+ e t_- per elettroliti forti e uni-uni valenti



$$\begin{cases} t_+ : t_- = 2:1 \\ t_+ + t_- = 1 \end{cases} \begin{cases} t_+ = 0.66 \\ t_- = 0.33 \end{cases}$$

$$\lim_{C \to 0} t_{+,-} = t^o_{+,-}$$

$$\lambda^o_+ : \Lambda^o = t^o_+ : 1 \qquad \rightarrow \lambda^o_+ = t^o_+ \Lambda^o$$

$$\lambda^o_- : \Lambda^o = t^o_- : 1 \qquad \rightarrow \lambda^o_- = t^o_- \Lambda^o$$

Tabella - Conduttanza equivalente λ^0 *(ohm^{-1} · cm^2 · equivalenti^{-1})* di alcune specie ioniche in soluzione acquosa, a *25 °C*.

Cationi				Anioni			
specie	λ^0_+	specie	λ^0_+	specie	λ^0_-	specie	λ^0_-
H^+ (H_3O^+)	349,85	$\frac{1}{2}\ Hg^{2+}$	63,6	OH^-	197,60	HCO_3^-	44,5
K^+	73,50	$\frac{1}{2}\ Ca^{2+}$	59,5	CN^-	82,9	H_3C-COO^-	40,9
NH_4^+	73,40	$\frac{1}{2}\ Co^{2+}$	55,0	Br^-	78,17	IO_3^-	40,75
Ag^+	61,92	$\frac{1}{2}\ Mg^{2+}$	53,1	Cl^-	76,35	$H_2PO_4^-$	36,0
Na^+	50,15	$\frac{1}{2}\ Fe^{2+}$	53,0	NO_3^-	71,44	$\frac{1}{2}\ CrO_4^{2-}$	83,0
Li^+	38,64	$\frac{1}{2}\ Zn^{2+}$	52,8	ClO_3^-	64,6	$\frac{1}{2}\ SO_4^{2-}$	80,0
$\frac{1}{2}\ Pb^{2+}$ ([27])	70,0	$\frac{1}{3}\ Fe^{3+}$	68,0	MnO_4^-	61,0	$\frac{1}{2}\ CO_3^{2-}$	69,3
$\frac{1}{2}\ Ba^{2+}$	63,6	$\frac{1}{3}\ Cr^{+3}$	67,0	F^-	55,4	$\frac{1}{2}$ *ossalico*$^{2-}$	24,0

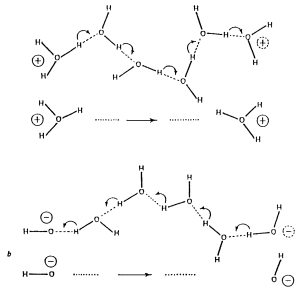


Fig. — Meccanismo di trasporto degli ioni H_3O^+ e OH^- per successivi trasferimenti di un protone da una molecola d'acqua ad un'altra.

Attività delle soluzioni elettrolitiche

Attività = Concentrazione attiva

$$a = f\ C$$

***a* = attività**

f **= coefficiente di attività**

***C* = concentrazione molare**

$$\lim_{C \to 0} f = 1$$

A diluizione infinita ***a* = *C***

Per determinare "f" dobbiamo introdurre il concetto di **Forza Ionica** come misura dell'intensità del campo elettrico generato dagli ioni presenti in soluzione.

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_i m_i\ z_i^2$$

$$\phi = \frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2$$

Debye e Hückel **Per $\phi < 0.1$ si ha:** $$\log f_i = -\frac{0.509\, z_i^2 \sqrt{\phi}}{1 + 0.33\, A \sqrt{\phi}}$$

Davies **Per $\phi < 0.1$ si ha:** $$\log f_i = -\frac{0.509\, z_i^2 \sqrt{\phi}}{1 + \sqrt{\phi}} + 0.059 z_i^2 + 0.2\phi$$

Guggenheim e Bates **Per $\phi > 0.1$ si ha:** $$\log f_i = -\frac{0.511\, z_i^2 \sqrt{\phi}}{1 + 1.5 \sqrt{\phi}} + 0.2\, z_i^2 \phi$$

f dipende da:

-Dalla forza ionica
-Dalla valenza dello ione
-Dalla natura del solvente
-Dalla temperatura

Coefficiente di attività medio di un elettrolita

$$\mathbf{A_mB_n} \rightleftharpoons \mathbf{m\ A^{n+} + n\ B^{m-}}$$

$$f_{+,-} = \sqrt[m+n]{f_A^m + f_B^n}$$

Per $\phi < 0.1$ si ha:

$$\log f_{+,-} = -\frac{0.509\, z_+ z_- \sqrt{\phi}}{1 + 0.33\, A \sqrt{\phi}}$$

z_+ e z_- sono i valori assoluti delle cariche degli ioni;

A è una costante che contiene i diametri ionici effettivi.

Per $\phi > 0.1$ si ha:

$$\log f_{+,-} = -\frac{0.509\, z_+ z_- \sqrt{\phi}}{1 + \sqrt{\phi}} + 0.059\, z_+ z_- + 0.2\phi$$

Determinazione conduttometrica del grado di dissociazione di un elettrolita debole

Si è detto che la conducibilità equivalente limite $\Lambda°$ di un elettrolita debole, non misurabile sperimentalmente, si calcola mediante la legge di Kohlrausch

$$\Lambda°=\lambda°_{+}+\lambda°_{-}$$

Il valore di $\Lambda°$ per un elettrolita debole è ***l'ipotetica conducibilità che esso avrebbe se fosse totalmente dissociato***.

La ***conducibilità di una soluzione è proporzionale, a T=cost., al numero di ioni presenti tra gli elettrodi***.

se si considera un elettrolita debole di concentrazione ***C*** che ha conducibilità equivalente Λ_C $\left(\Lambda = \frac{\chi\, 1000}{N}\right)$, si può scrivere: $\Lambda_C = \alpha\, \Lambda°$

In cui α è detto coefficiente di conducibilità

$$\alpha = \frac{\Lambda_C}{\Lambda^o}$$

Per soluzioni diluite ($C \leq 10^{-3}$ M) il coefficiente di conducibilità coincide con il grado di dissociazione

Per soluzioni diluite ($C \leq 10^{-3}$ M) di elettroliti deboli ($K \leq 10^{-5}$) il coefficiente di conducibilità coincide con il grado di dissociazione α

$$\alpha = \frac{\Lambda_C}{\Lambda^o}$$

Quindi per un elettrolita 1 – 1 valente: $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\Lambda_C^2 \cdot C}{\Lambda°(\Lambda° - \Lambda_C)}$$