

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI



DIPARTIMENTO DI FARMACIA
Corso di Laurea in CTF

LE SOLUZIONI
degli
ELETTROLITI

Concetta Giancola



Legge di Ohm

$$I = V/R$$

$$R \propto \frac{l}{A}$$

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

l : distanza tra gli elettrodi

A = area degli elettrodi

ρ = resistenza specifica o resistività

Copyright 2000, USB

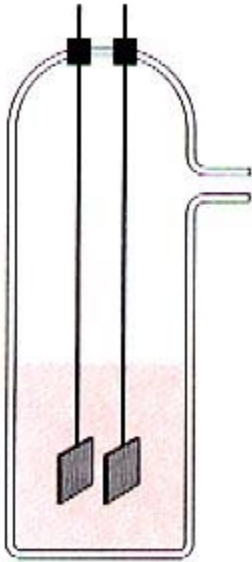


Figure 8.1

Conduttanza (C)

$$C = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l} = \kappa \frac{A}{l}$$

κ = conducibilità o conduttanza
($\Omega^{-1} cm^{-1}$) o ($\Omega^{-1} m^{-1}$)

$\frac{l}{A}$: costante di cella

UM della conduttanza *Siemens* $1S = 1\Omega^{-1}$



Conducibilità molare

$$\Lambda_m = \frac{(1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}) \kappa}{c}$$

c : molarità

$$\Lambda_m (\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2)$$

Il fattore di conversione $1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}$

è necessario per esprimere

Λ_m in $\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$

Λ_m dipende dalla concentrazione di elettrolita.

Definiamo la conducibilità equivalente (Λ)

Λ viene riferita al numero di cariche unitarie trasportate dagli ioni.

Per gli elettroliti univalenti (es. NaCl , NaBr , KCl)

ogni ione trasporta una carica unitaria $\Rightarrow \Lambda \equiv \Lambda_m$

Per gli elettroliti bivalenti (es. CaCO_3) ogni ione trasporta due unità di carica

$$\Rightarrow \Lambda \frac{1}{2} \Lambda_m \quad \text{unità di misura} \quad \Omega^{-1} \text{equiv}^{-1} \text{cm}^2$$



Friedrich Kohlraush dimostrò che a bassa concentrazione le conducibilità molari

degli elettroliti forti sono dati da: $\Lambda = \Lambda_0 - B\sqrt{c}$

dove Λ_0 è la conducibilità molare limite (a diluizione infinita)

$$\Lambda \rightarrow \Lambda_0 \text{ quando } c \rightarrow 0$$

B è una costante che dipende dal tipo di elettrolita (1:1, 2:1, ecc..)

Λ_0 si può ottenere riportando in grafico Λ in funzione di \sqrt{c}

ed estrapolando a concentrazione zero.

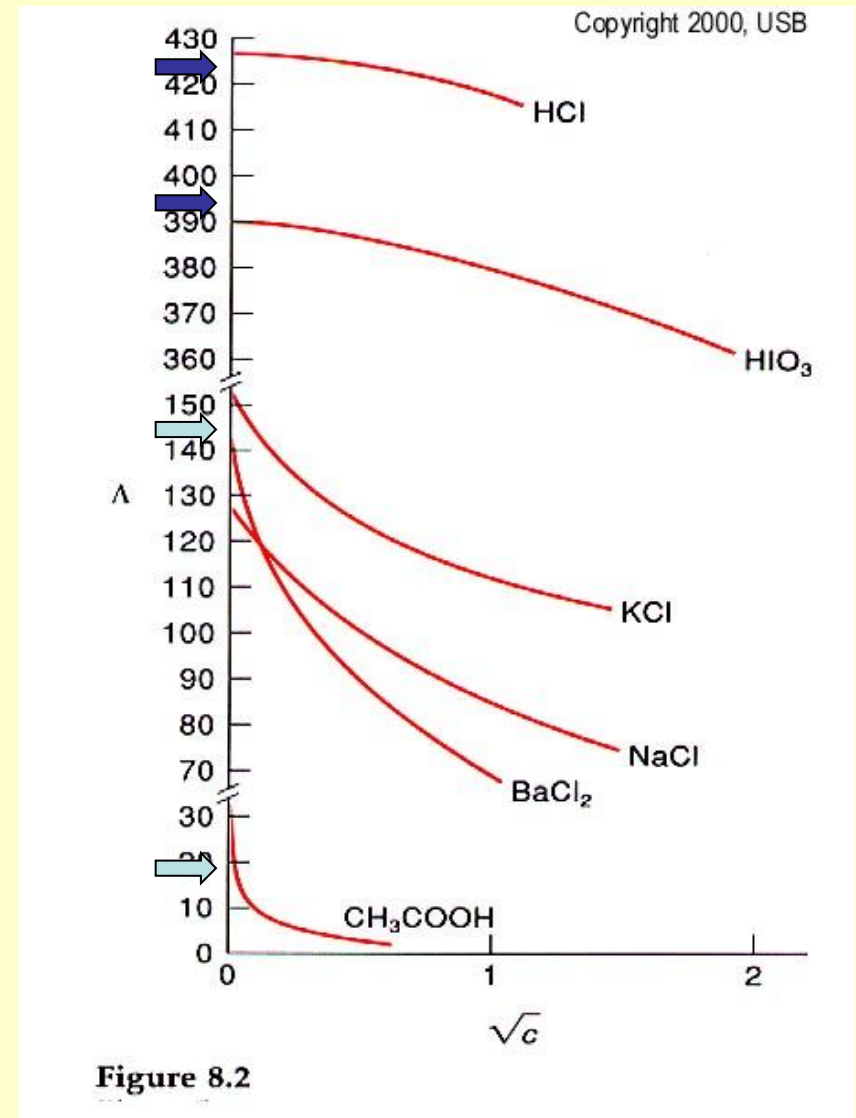


Tale metodo non è soddisfacente per elettroliti deboli, poiché a concentrazioni basse la curva è molto ripida.

Gli elettroliti forti hanno conducibilità molari che aumentano poco al crescere della diluizione.

Gli elettroliti deboli hanno conducibilità molari molto più basse a concentrazioni alte.

Le Λ aumentano notevolmente al crescere della diluizione.





Osserviamo la Tabella

Tabella 8.1 Conducibilità equivalente a diluizione infinita per alcuni elettroliti in acqua a 298 K°

Elettrolita	$\Lambda_0 / \Omega^{-1} \text{equiv}^{-1} \text{cm}^2$
HCl	426,16
CH ₃ COOH	390,71
LiCl	115,03
NaCl	126,45
AgCl	137,20
KCl	149,85
LiNO ₃	110,14
NaNO ₃	121,56
KNO ₃	144,96
CuSO ₄	133,62
CH ₃ COONa	91,00

^a Per esprimere Λ_0 in $\Omega^{-1} \text{equiv}^{-1} \text{m}^2$, moltiplicare ciascun numero per 10^{-4} . Così Λ_0 per HCl è $426,16 \Omega^{-1} \text{equiv}^{-1} \text{cm}^2$ oppure $426,16 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{equiv}^{-1} \text{m}^2$

Indipendentemente dall'anione, esiste una differenza approssimativamente costante tra i valori di Λ_0 dei sali di potassio e di sodio:

$$\Lambda_0^{KCl} - \Lambda_0^{NaCl} = 23.4 \Omega \text{equiv}^{-1} \text{cm}^2$$

$$\Lambda_0^{KNO_3} - \Lambda_0^{NaNO_3} = 23.4 \Omega \text{equiv}^{-1} \text{cm}^2$$

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

Legge di Kohlrausch della migrazione indipendente

λ_0^+, λ_0^- :conducibilità ioniche equivalenti a diluizione infinita.

$$\Lambda_0^{KCl} - \Lambda_0^{NaCl} = \lambda_0^{K^+} + \lambda_0^{Cl^-} - \lambda_0^{Na^+} - \lambda_0^{Cl^-} = \lambda_0^{K^+} - \lambda_0^{Na^+}$$

$$\Lambda_0^{KNO_3} - \Lambda_0^{NaNO_3} = \lambda_0^{K^+} + \lambda_0^{NO_3^-} - \lambda_0^{Na^+} - \lambda_0^{NO_3^-} = \lambda_0^{K^+} - \lambda_0^{Na^+}$$



La legge della migrazione indipendente può essere usata per ottenere Λ per elettroliti deboli

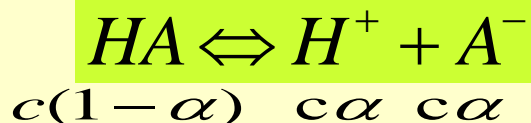
$$\Lambda_0^{\text{CH}_3\text{COOH}} = \Lambda_0^{\text{HCl}} + \Lambda_0^{\text{CH}_3\text{COONa}} - \Lambda_0^{\text{NaCl}} = \lambda_0^{\text{H}^+} + \lambda_0^{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

La conducibilità molare limite di HCl, CH₃COONa ed NaCl possono ottenersi facilmente perche sono elettroliti forti.

Il grado di dissociazione



Si possono ottenere κ e Λ_0 per un elettrolita debole da misure di conducibilità. Il grado di dissociazione $\alpha = \Lambda / \Lambda_0$



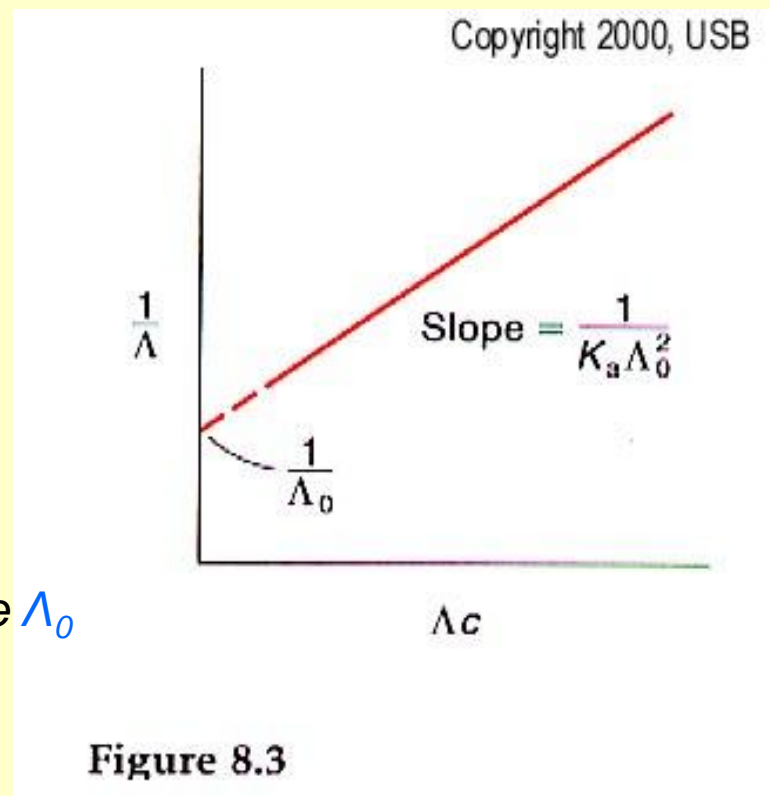
$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{c^2 \alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)}$$

$$K\Lambda_0^2 - K\Lambda\Lambda_0 = c\Lambda^2; K\Lambda_0^2 = K\Lambda_0\Lambda + c\Lambda^2$$

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{K\Lambda_0}{K\Lambda^2} + \frac{c\Lambda}{K\Lambda_0^2}$$

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{c\Lambda}{K\Lambda_0^2}$$

Digrammando $\frac{1}{\Lambda} = f(\Lambda c)$ Si ottengono K e Λ_0





La mobilità ionica

La conducibilità di una soluzione dipende dalla facilità con cui si muovono gli ioni (dalla velocità ionica).

μ_+ μ_- : velocità ioniche in cm s^{-1}

La velocità ionica non è una costante, ma dipende dal voltaggio applicato agli elettrodi : maggiore è il voltaggio, maggiore è la velocità.

La grandezza:

$$\mu_+/E, \quad \mu/E$$

e cioè la velocità ionica per forza di campo elettrico unitario è una costante che non dipende dal voltaggio. E' chiamata mobilità ionica.

L'intensità del campo elettrico è espressa in V cm^{-1} e quindi la mobilità è espressa in

$$(\text{cm s}^{-1})/(\text{V cm}^{-1}) \quad \text{o} \quad \text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$$



La Tabella 8.2 elenca le mobilità ioniche di alcuni ioni a 298 K.

Table 8.2
Equivalent Ionic Conductance and Ionic Mobility of Some Common ions at 298 K

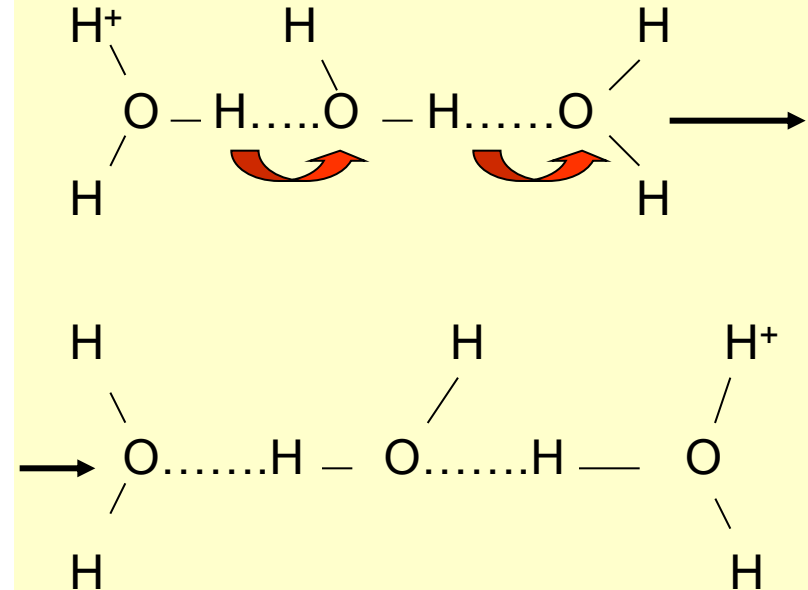
Ion	λ_0^a $\Omega^{-1} \cdot \text{equiv}^{-1} \cdot \text{cm}^2$	Ionic Mobility ^b $10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$	Ionic Radius/Å
H ⁺	349.81	36.3	
Li ⁺	38.68	4.01	0.60
Na ⁺	50.10	5.19	0.95
K ⁺	73.50	7.62	1.33
Rb ⁺	77.81	7.92	1.48
Cs ⁺	77.26	7.96	1.69
NH ₄ ⁺	73.5	7.62	
Mg ²⁺	53.05	5.50	0.65
Ca ²⁺	59.50	6.17	0.99
Ba ²⁺	63.63	6.59	1.35
Cu ²⁺	53.6	5.56	0.72
OH ⁻	198.3	20.50	
F ⁻	55.4	5.74	1.36
Cl ⁻	76.35	7.91	1.81
Br ⁻	78.14	8.10	1.95
I ⁻	76.88	7.95	2.16
NO ₃ ⁻	71.46	7.41	
HCO ₃ ⁻	44.50	4.61	
CH ₃ COO ⁻	40.90	4.24	
SO ₄ ²⁻	80.02	8.29	

^aFrom Robinson R. A.; Stokes, R. H. *Electrolyte Solutions*, Academic Press, New York, 1959. Used by permission. Note that for ions carrying multiple charges, the molar conductance is given by the product of the magnitude of the charge and the equivalent ionic conductance. Thus, the molar ionic conductance of Mg²⁺ is 2×53.05 or $106.1 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$.

^bFrom Adamson, A. W. *A Textbook of Physical Chemistry*, Academic Press, New York, 1973. Used by permission.

Le mobilità ioniche di H⁺ ed OH⁻ sono molto alte rispetto a quelle di altri ioni.

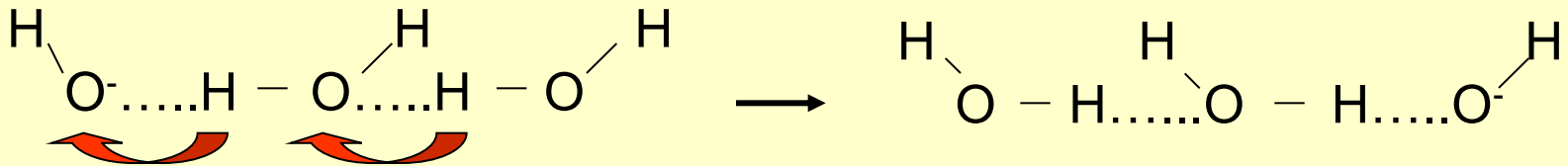
In acqua il protone è idratato





La conducibilità è dovuta alla velocità con cui le molecole di acqua si orientano per ricevere un protone.

Per OH



La termodinamica degli ioni in soluzione acquosa



- *Come gli ioni interagiscono fra loro?*
- *Come gli ioni interagiscono con le molecole di solvente?*

Soffermiamoci sull'idratazione

Sia ΔH che ΔS di idratazione sono negativi.

ΔH è maggiore in valore assoluto per gli ioni più piccoli. Uno ione piccolo ha più alta densità di carica: ci sarà un'interazione elettrostatica maggiore tra lo ione e le molecole polari dell'acqua.

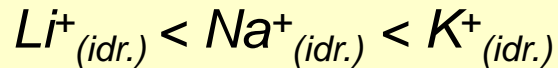
ΔS negativo indica una disposizione ordinata delle molecole d'acqua intorno allo ione.



Poiché il numero di molecole d'acqua che circonda uno ione varia a seconda del tipo di ione si parla di:

numero di idratazione: è direttamente proporzionale alla carica ed inversamente proporzionale alle dimensioni dello ione.

La mobilità è inversamente proporzionale al raggio dello ione idratato.



Per mantenere la neutralità elettrica in soluzione, uno ione deve trovarsi vicino ad uno ione di carica opposta.

ioni "liberi" o coppie ioniche ?

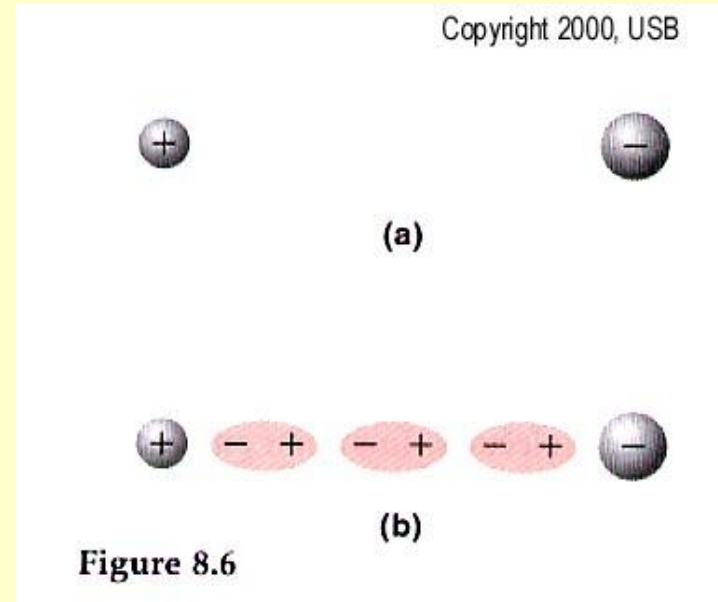
ioni liberi : ogni ione è circondato da uno o più strati di molecole d'acqua.

Coppia ionica : ioni di segni opposti sono vicini, con nessuna o poche molecole di solvente tra essi.



Due fattori opposti : l'energia potenziale di attrazione tra il catione e l'anione e l'energia termica.

$$F = \frac{q_+ q_-}{\epsilon r^2}$$



L'H₂O ha elevata costante dielettrica e la forza elettrostatica è ridotta. Gli ioni sono liberi.

L'aggiunta di un solvente organico abbassa il valore di ϵ : la forza di attrazione è maggiore ed aumenta la presenza di coppie ioniche.



Condensatore e Capacità

- Un condensatore è costituito in linea di principio da due conduttori posti a distanza finita, detti armature. Se i due conduttori hanno carica opposta si genera un campo elettrico che produce una differenza di potenziale

- La differenza di potenziale tra i due conduttori è proporzionale alla carica:

$$Q = C V$$

- C è la capacità del condensatore e si misura in Faraday
essendo le capacità piccole si usano pF o nF.



Costante dielettrica

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0}$$

C capacità di un condensatore in presenza di un campione

C_0 capacità di un condensatore in assenza di un campione

Es. la capacità di una cella vuota è 5.01 pF

$$1 \text{ pF} = 10^{-12} \text{ F}$$

$$1 \text{ F} = \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ V}}$$

Se è piena di canfora è 57.1 pF

$$\varepsilon = \frac{57.1 \text{ pF}}{5.01 \text{ pF}} = 11.4$$

Per l'H₂O a 298 K $\varepsilon=78$



Copyright 2000, USB

Table 8.4
Thermodynamic Values for the Hydration of Gaseous Ions at 298 K

Ion	$-\Delta_{\text{hydr}}H^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_{\text{hydr}}S^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ionic Radius/ \AA
H^+	1089	109	—
Li^+	520	119	0.60
Na^+	405	89	0.95
K^+	314	51	1.33
Ag^+	468	94	1.26
Mg^{2+}	1926	268	0.65
Ca^{2+}	1579	209	0.99
Ba^{2+}	1309	159	1.35
Mn^{2+}	1832	243	0.80
Fe^{2+}	1950	272	0.76
Cu^{2+}	2092	259	0.72
Fe^{3+}	4355	460	0.64
F^-	506	151	1.36
Cl^-	378	96	1.81
Br^-	348	80	1.95
I^-	308	60	2.16



Table 8.5
Thermodynamic Data for Aqueous Ions at 1 bar and 298 K

	$\Delta_f \bar{H}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f \bar{G}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\bar{S}^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
H ⁺	0	0	0
Li ⁺	-278.5	-293.8	14.23
Na ⁺	-239.7	-261.9	60.25
K ⁺	-251.2	-282.3	102.5
Mg ²⁺	-462.0	-456.0	-138.1
Ca ²⁺	-543.0	-553.0	-55.23
Fe ²⁺	-87.9	-84.9	-137.7
Zn ²⁺	-152.4	-147.2	-112.1
Fe ³⁺	-47.7	-4.7	-293.3
OH ⁻	-229.9	-157.3	-10.54
F ⁻	-329.1	-276.5	-13.8
Cl ⁻	-167.2	-131.2	56.5
Br ⁻	-120.9	-102.8	80.71
I ⁻	-55.9	-51.7	109.37
CO ₃ ²⁻	-676.3	-528.1	-53.14
NO ₃ ⁻	-206.6	-110.5	146.4
PO ₄ ³⁻	-1284.1	-1025.6	-217.6

L'ATTIVITA' IONICA



Le forze elettrostatiche fra gli ioni causano deviazioni dall'idealità.

$$M_{\nu_+} X_{\nu_-} \rightarrow \nu_+ M^{z_+} + \nu_- X^{z_-}$$

$$a_{\pm}^{\nu} = a_{+}^{\nu_+} \cdot a_{-}^{\nu_-} \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

$$a_{\pm} = (a_{+}^{\nu_+} \cdot a_{-}^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad ; \quad a_{-} = \gamma_{-} m_{-}$$

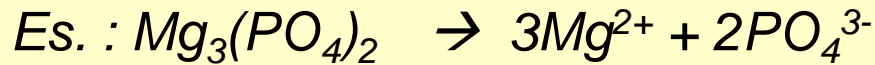
$$m_{+} = \nu_+ m \quad ; \quad m_{-} = \nu_- m$$

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu_+} \gamma_{-}^{\nu_-} \quad ; \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{\nu_+} \gamma_{-}^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$



$$m_{\pm} = (m_{+}^{v_{+}} m_{-}^{v_{-}})^{\frac{1}{v}}$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}}$$



$$v_{+}=3 \quad v_{-}=2 \quad a_{\pm}=(a_{+}^3 \cdot a_{-}^2)^{1/5}$$

$$v=5$$

Per una soluzione 1 m $m_{+}=3 m$ $m_{-}=2 m$

$$m_{\pm} = [(3m)^3 \cdot (2m)^2]^{1/5} = 2.55 m$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{2.55m}$$



Per gli elettroliti c'è deviazione dall'idealità anche in soluzioni molto diluite, es. 0.05 m

Copyright 2000, USB

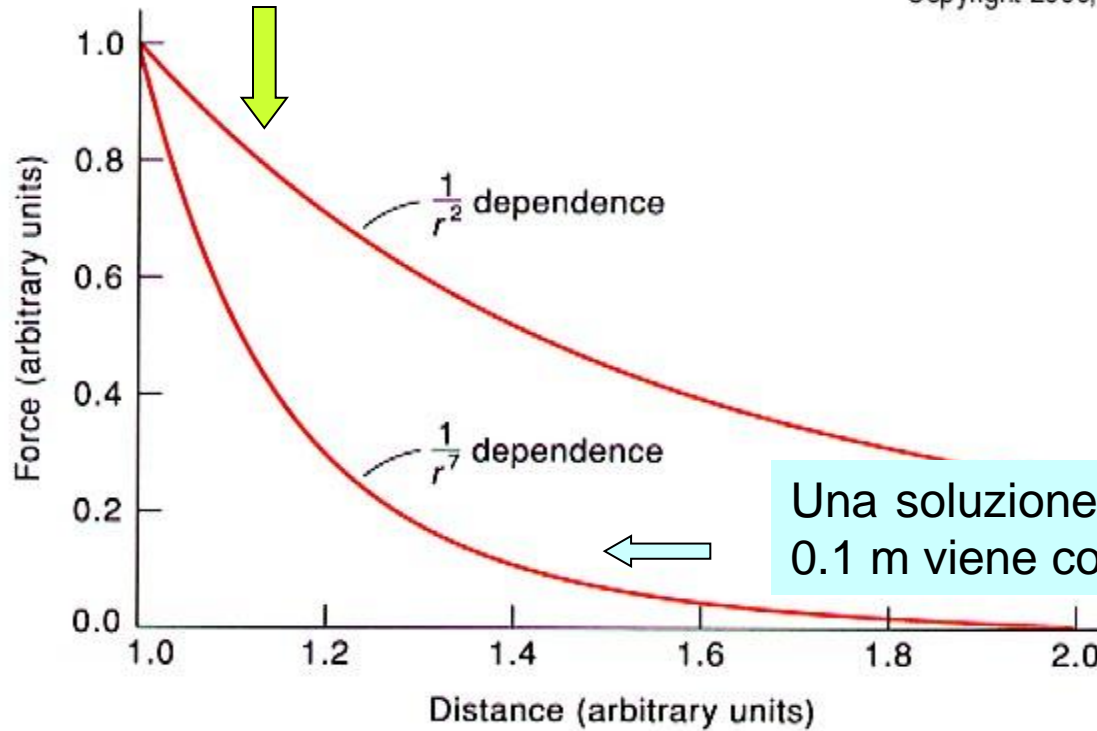


Figure 8.7



Copyright 2000, USB

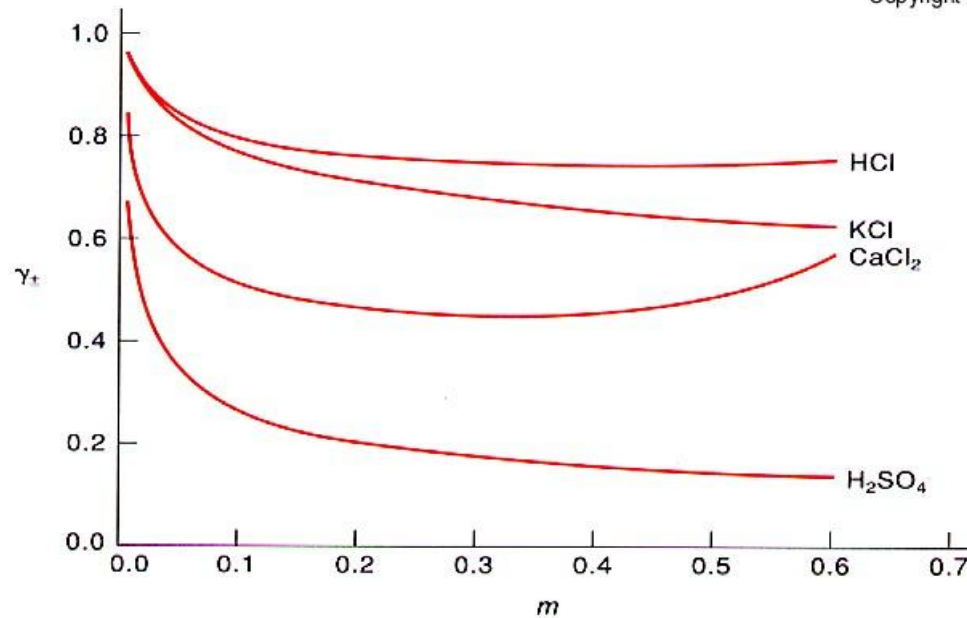


Figure 8.8

A concentrazioni molto basse γ_{\pm} si avvicina all'unità per qualsiasi tipo di elettrolita.

Quando la concentrazione aumenta, si hanno deviazioni dall'idealità,

$$\lim_{m \rightarrow 0} \gamma_{\pm} = 1$$



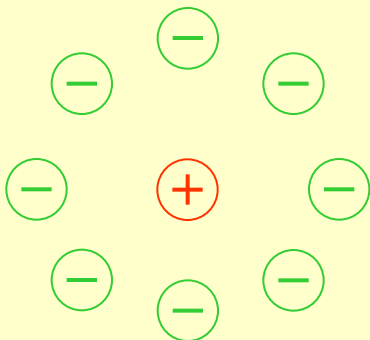
La teoria di Debye-Hückel

Permette di determinare γ_{\pm}

Si assume che:

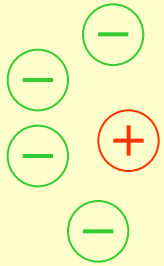
- In soluzione gli elettroliti siano completamente dissociati in ioni.*
- Le soluzioni siano dilute ($m \leq 0.01$).*
- Ogni ione sia mediamente circondato da ioni di carica opposta che formano l'atmosfera ionica.*

Partendo da queste assunzioni: Debye-Hückel calcolarono il potenziale elettrico medio su ogni ione, causato dalla presenza di altri ioni nell'atmosfera ionica.



a

a) Rappresentazione schematica dell'atmosfera ionica



b

b) In una misura di conducibilità, il movimento di un catione verso il catodo è ritardato dal campo elettrico esercitato dalla atmosfera ionica.

Legge limite di Debye-Hückel

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{1.824 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{\frac{3}{2}}} |Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{I}$$

ϵ : costante dielettrica

m_i : molarità

I : forza ionica

Z_i : carica

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$$



Nell'acqua : $\epsilon = 78.54$

per $T=298$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 |Z_{+} \cdot Z_{-}| \sqrt{I}$$

Calcolare il coefficiente di attività medio di una soluzione acquosa di CuSO_4 0.01 m a 298 K

$$I = \frac{1}{2} \sum_2 m_i Z_i^2 = \frac{1}{2} [0.01 \cdot 2^2 + 0.01 \cdot 2^2] = 0.04$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 (2 \cdot 2) \sqrt{0.04} = -0.407$$

$$\gamma_{\pm} = 0.392$$

Paragone tra i dati sperimentali e quelli ottenuti mediante la legge di Debye-Hückel

