

# INTERAZIONE IONE-IONE

(Atkins + Bianchi Mussini + Bockris-Reddy)

ver 09.05.19\

**La Teoria degli elettroliti è proposta per la prima volta da Arrhenius nel 1887.**

S. Arrhenius, *On the Dissociation of Substances Dissolved in Water*, *Z. Physik. Chem.*, 1, 631, 1887

**On the Dissociation of Substances Dissolved in Water  
by Svante Arrhenius**

*Zeitschrift für physikalische Chemie*, I, 631, 1887

Translated by H.C. Jones

In a paper submitted to the Swedish Academy of Sciences, on the 14th of October, 1895, **Van't Hoff** proved experimentally, as well as theoretically, the following unusually significant generalization of Avogadro's law:

"The pressure which a gas exerts at a given temperature, if a definite number of molecules is contained in a definite volume, is equal to the osmotic pressure which is produced by most substances under the same conditions, if they are dissolved in any given liquid." Van't Hoff has proved this law in a manner which scarcely leaves any doubt as to its absolute correctness.

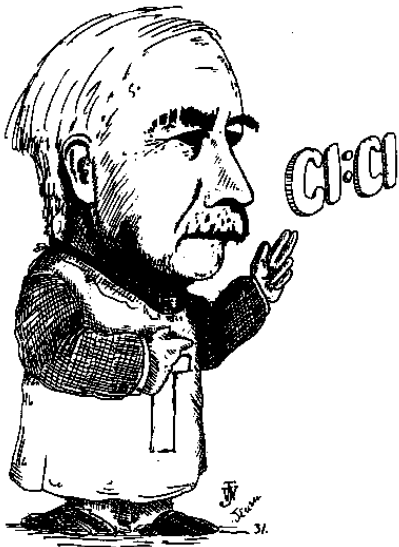
A very considerable number of the aqueous solutions investigated furnishing exceptions, and in the sense that they exert a much greater osmotic pressure than would be required from the law referred to. If a gas shows such a deviation from the law of Avogadro, it is explained by assuming that the gas is in a state of dissociation. The conduct of chlorine, bromine, and iodine, at higher temperatures is a very well-known example. **We regard these substances under such conditions as broken down into simple atoms.**

**In order to explain the electrical phenomena, we must assume with Clausius that some of the molecules of an electrolyte are dissociated into their ions, which move independently of one another....If, then, we could calculate what fraction of the molecules of an electrolyte is dissociated into ions, we should be able to calculate the osmotic pressure from Van't Hoff's law.**

Osservazioni di Lewis e Randal nel 1921 sul comportamento anomalo di alcuni elettroliti:

1) esistono elettroliti forti e deboli

2) introducono il concetto di attività ionica



LEWIS

[CONTRIBUTION FROM THE CHEMICAL LABORATORY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.]  
**THE ACTIVITY COEFFICIENT OF STRONG ELECTROLYTES.<sup>1</sup>**

BY GILBERT N. LEWIS AND MERLE RANDALL.

Received March 10, 1921.

It has long been recognized that the formulas which first sprang from Arrhenius' theory of electrolytic dissociation, and which very satisfactorily accounted for the behavior of weak electrolytes, were by no means adequate to account for the behavior of strong electrolytes. This was particularly the case with the Ostwald dilution law,

$$\frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}}\right)^2 \cdot m}{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}}} = K_{\Lambda}, \quad (1)$$

where  $\Lambda$  and  $\Lambda^{\circ}$  are the equivalent conductivities at the molality<sup>2</sup>  $m$ , and at zero molality, and  $K_{\Lambda}$  must be a constant if two assumptions are correct: (1) that the molality of each ion is independent of the concentration, and (2) that for each substance concerned the molality is proportional to the "active mass" or, as we should now say, to the activity.

To those who have not examined this question closely it may be surprising to learn how far  $K_{\Lambda}$  is from being a constant. For potassium chloride, at three concentrations,  $m = 0.001$ , 0.01 and 0.1,  $K_{\Lambda}$  is 0.046, 0.148 and 0.528, respectively.

It will be seen that  $K_A$  increases nearly 12-fold when the molality changes 100-fold, and while these figures might be changed materially on account of possible errors in  $\Lambda^\circ$ , such uncertainties are in no way adequate to account for the enormous departure from the Ostwald dilution law. It must, therefore, be concluded for such strong electrolytes, either that  $\Lambda$  (because of some variation in the mobility of the ions) does not measure the ion concentration, or that the substances concerned are very far from obeying the ideal laws of the dilute solution.

These very peculiar characteristics of strong electrolytes in aqueous solution, together with the presumption that the constituents of an electrolytic solution, even at low concentrations, would depart radically from

<sup>1</sup> This paper is a summary of several chapters of our book on "Chemical Thermodynamics." Although that work is approaching completion, it seems that the material here considered may be of some immediate interest to the growing number of investigators who are engaged in this important field. It has been impossible in such a summary to discuss in detail the various methods which we have employed, or to give derivations of all of our equations. These details will be reserved for our more complete publication.

<sup>2</sup> The term molality is used to express the number of mols of solute per 1000 g. of water.

## ALCUNI NOBEL CHIMICI

Jacobus van 't Hoff (1901)

Emil Fischer (1902)

Svante Arrhenius (1903)

Eduard Buchner (1907)

Ernest Rutherford (1908)

Wilhelm Ostwald (1909)

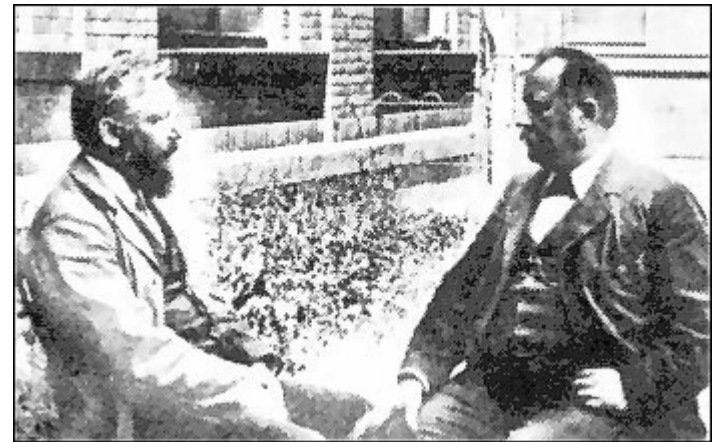
Marie Curie (1911)

Victor Grignard (1912)

Fritz Haber (1918)

Walther Nernst (1920)

Peter Debye (1936)



Ostwald

Arrhenius

# OSSERVAZIONI SPERIMENTALI CHE SEMBRANO IN CONTRASTO

**1- GRANDI DEVIAZIONI DALLE LEGGI PREVISTE DALLE PROPRIETÀ COLLIGATIVE NELLE SOLUZIONI, ANCHE A BASSE CONCENTRAZIONI**

a) innalzamento ebullioscopico

b) abbassamento crioscopico

c) pressione osmotica

d) variazione della tensione di vapore

**2- EQUAZIONE HENDERSON-HASSELBACH FORNISCE RISULTATI ERRATI ANCHE A CONC. RELATIVAMENTE BASSE**

$\text{pH} = \text{pKa} - \log$





3- LA SOLUBILITÀ DEI SALI DIPENDE DALLA PRESENZA DI ALTRI COMPOSTI DISCIOLTI ANCHE SE NON HANNO IONI A COMUNE

4- DEVIAZIONI **MOLTO PIÙ MARCARTE** NEI COMPOSTI CHE SI **DISSOCIANO IN IONI**

LE DEVIAZIONI DIVENTANO SENSIBILI

**SOLUZIONI IONICHE** SE CONCENTRAZIONE  $> 10^{-3} \text{ M}$

**SOLUZIONI NON IONICHE** SE CONCENTRAZIONE  $> 10^{-1} \text{ M}$

5- LE DEVIAZIONI DALLA TEORIA SONO FUNZIONE:

- COMPOSIZIONE
- CONCENTRAZIONE
- TEMPERATURA

**PERCHÈ?**

Per un **soluto non elettrolitico** anche a concentrazioni relativamente elevate, fino a circa 0.1 M

$$\mu_{i(\text{ideale})} = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i$$

$\mu_i^{\circ}$  = potenziale standard

$\mu_{i(\text{ideale})} - \mu_i^{\circ} = RT \ln x_i$       soluzioni ideali: le molecole di soluto non interagiscono significativamente tra loro

Dati sperimentali dimostrano che per **soliti elettrolitici** anche a concentrazioni diluite

$$\mu_i - \mu_i^o \neq RT \ln x_i \quad \text{soluzioni non ideali}$$

Lewis propose un termine correttivo  $\gamma_i$

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln x_i \gamma_i$$

$$a_i = x_i \gamma_i$$

$$a_i \rightarrow x_i \quad \text{se} \quad \gamma_i \rightarrow 1$$

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

soluzioni reali: gli ioni del soluto interagiscono tra loro

$$\mu_{i(\text{ideale})} = \mu_i^o + RT \ln x_i$$

$$\mu_{i(\text{reale})} = \mu_i^o + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

$\mu_{i(\text{reale})} - \mu_{i(\text{ideale})} = \Delta\mu_{i-I}$  dovuto alla presenza delle interazioni tra ioni

# ATTIVITA' IONICA

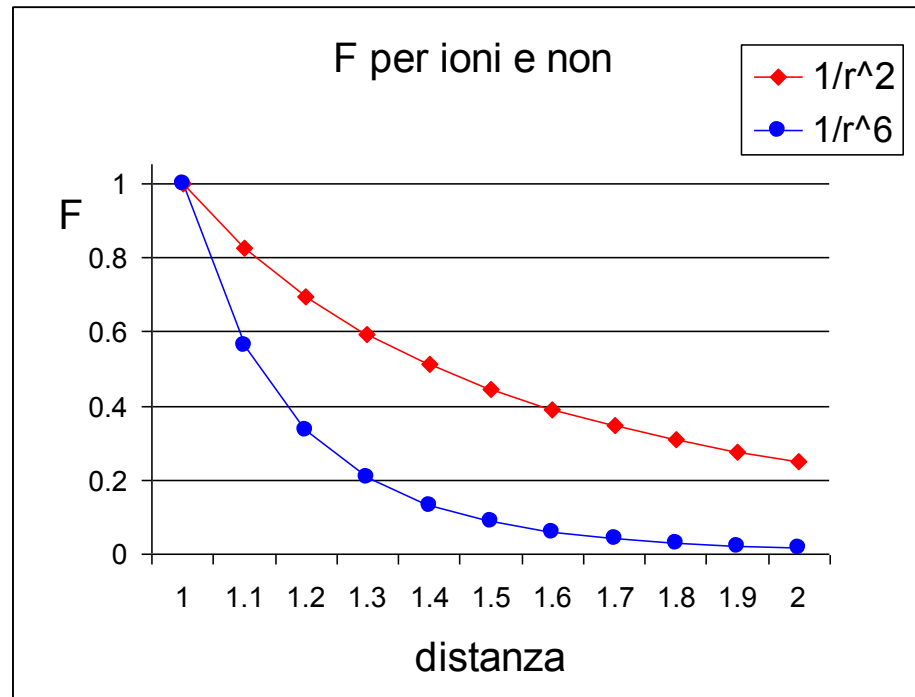
INTERAZIONI TRA IONI MOLTO + FORTI DELLE INTERAZIONI  
TRA SPECIE NON IONICHE

IONICO

NON IONICO

$$F = f (1/r^2)$$

$$F = f (1/r^6)$$



Non è possibile misurare  $\gamma_i$  ionico individuale

si definisce quindi  $\gamma_{\pm}$

dato un sale  $MA \longrightarrow M^+ + A^-$

parte ideale

$$\mu_{M^+} = \mu_{M^+}^{\circ} + RT \ln x_{M^+} + RT \ln \gamma_{M^+}$$

$$\mu_{A^-} = \mu_{A^-}^{\circ} + RT \ln x_{A^-} + RT \ln \gamma_{A^-}$$

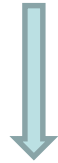
$$\mu_{M^+} + \mu_{A^-} = (\mu_{M^+}^{\circ} + \mu_{A^-}^{\circ}) + RT \ln(x_{M^+} x_{A^-}) + RT \ln(\gamma_{M^+} \gamma_{A^-})$$

$$\frac{\mu_{M^+} + \mu_{A^-}}{2} = \frac{(\mu_{M^+}^{\circ} + \mu_{A^-}^{\circ})}{2} + RT \ln(x_{M^+} x_{A^-})^{\frac{1}{2}} + RT \ln(\gamma_{M^+} \gamma_{A^-})^{\frac{1}{2}}$$

se si definiscono

$$\mu_{\pm} = \frac{\mu_{M^+} + \mu_{A^-}}{2} \quad \mu_{\pm}^{\circ} = \frac{(\mu_{M^+}^{\circ} + \mu_{A^-}^{\circ})}{2}$$

$$x_{\pm} = (x_{M^+} x_{A^-})^{\frac{1}{2}} \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_{M^+} \gamma_{A^-})^{\frac{1}{2}}$$



$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\circ} + RT \ln x_{\pm} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

anche per un sale generico  $M_pX_q \longrightarrow pM^{a+} + qX^{b-}$

$$G_m = p \mu_+ + q \mu_- = G_m^{\text{id}} + RT \ln \gamma_+^p + RT \ln \gamma_-^q$$

se si definisce il coeff. attività media

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{\frac{1}{p+q}}$$

parte ideale

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\circ} + RT \ln x_{\pm} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

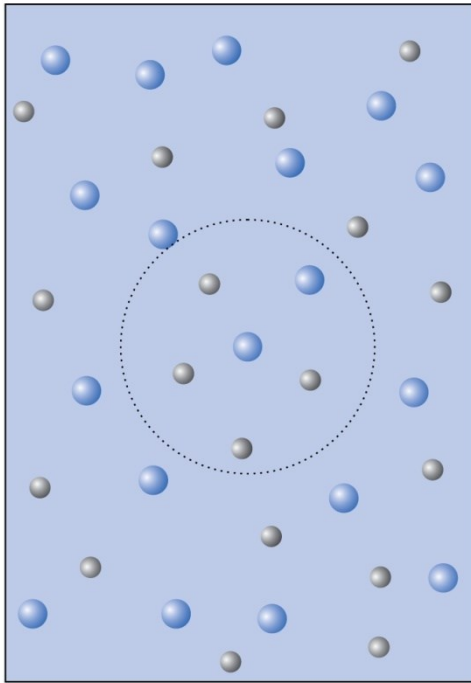


# TEORIA DI DEBYE-HÜCKEL

P. Debye and E.Hückel, *Physik. Chem.*, 24, 185 (1923)

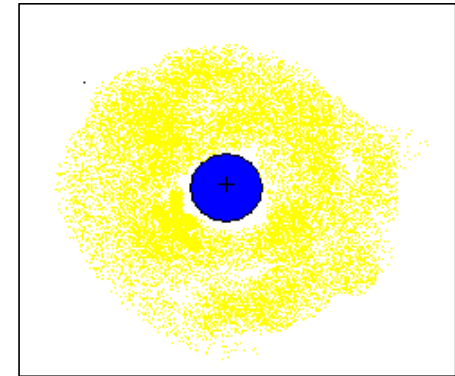
## MODELLO

- 1) si sceglie uno ione centrale a cui si conferisce carattere di individualità
- 2) gli altri ioni formano una nuvola ionica (atmosfera ionica) con distribuzione continua di carica attorno allo ione centrale
- 3) l'atmosfera ionica ha uguale carica in valore assoluto dello ione centrale ma segno opposto
- 4) ioni di carica  $\neq$  si attraggono, ioni di carica  $=$  si respingono ma esiste un moto ionico termico che tende a distruggere l'ordine
- 5) gli ioni sono solvatati in  $\text{H}_2\text{O}$  che è un continuo con  $\epsilon$  costante e carica totale 0
- 6) se si applica un campo elettrico esterno gli ioni di carica  $\neq$  si muovono in direzioni opposte.



la soluzione e' neutra nel suo insieme ma vicino ad ogni ione esiste un eccesso di carica di segno opposto.

atmosfera ionica



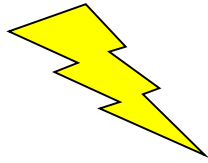
**STATO INIZIALE:** nessuna interazione tra ioni

**STATO FINALE:** gli ioni interagiscono tra loro

L'energia e quindi il  $\mu$  di ogni ione sono diminuiti a causa della presenza dell'atmosfera ionica

# PER SOLUZIONI DILUIITE

## legge limite di Debye - Hückel

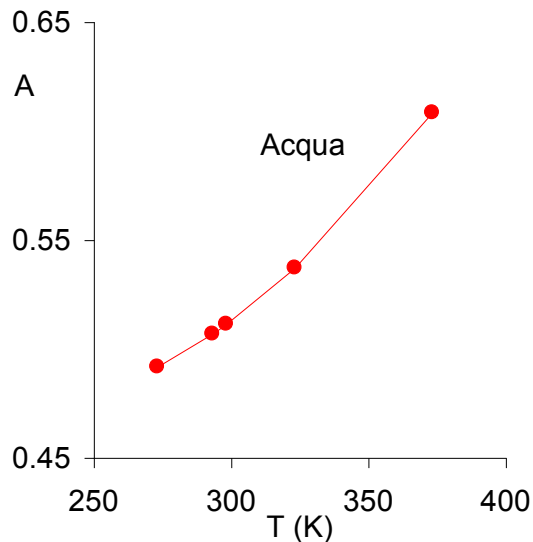


$$\text{Log } \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{\frac{I}{m^{\circ}}}$$

$z = n^{\circ}$  di cariche ioniche

$A = \text{costante se } T \text{ costante} = \text{prodotto di costanti } (N, e_0, \pi, k(\text{Boltzmann}), R, T, \epsilon, D, \dots)$  del solvente

variazione di  $A$  per l'acqua come  $f(T)$



T °C	A
0	0.4918
20	0.507
25	0.5115
50	0.5373
100	0.6086

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{\frac{I}{m^{\circ}}}$$

I = FORZA IONICA  
(definizione di Lewis)

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \frac{c_i}{c^{\circ}} \quad \text{è adimensionale}$$

**I** ENFATIZZA LA CARICA IONICA **Z**

	X <sup>-</sup>	X <sup>2-</sup>	X <sup>3-</sup>	X <sup>4-</sup>
M <sup>+</sup>	1	3	6	10
M <sup>2+</sup>	3	4	15	12
M <sup>3+</sup>	6	15	9	42
M <sup>4+</sup>	10	12	42	16

VALORI PER I QUALI DEVE ESSERE MOLTIPLICATA LA  
**CONCENTRAZIONE** PER RICAIVARE **I**

Per sali 1:1 (Es. NaCl) m = I

## CALCOLI DI NATURA ELETTROSTATICA E CHIMICA

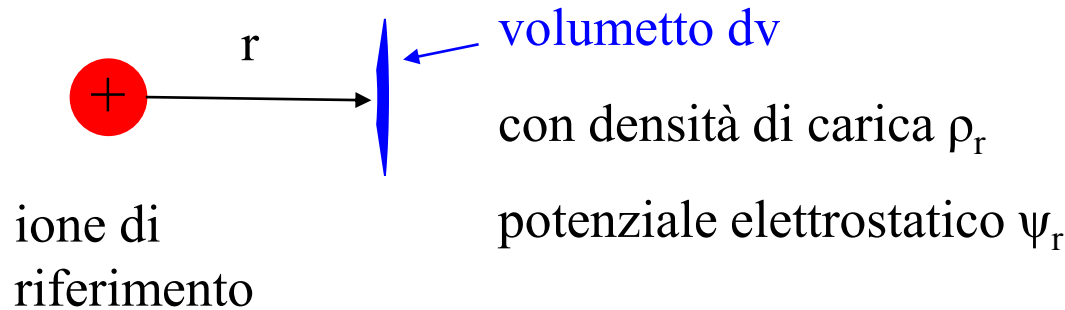
- 1) calcolo della dipendenza della densità di carica dal potenziale elettrico in vicinanza ad uno ione
- 2) introduzione dell'equazione di Boltzmann
- 3) influenza dell'atmosfera ionica sullo ione centrale
- 4) il potenziale chimico dovuto alle interazioni ione-ione

Il potenziale chimico reale di ogni ione  $<$  del teorico a causa dell'influenza dell'atmosfera ionica.

# CENNO ALLA PARTE MATEMATICA

1) Calcolo dell'eccesso di carica  $\rho_r$  in vicinanza dello ione riferimento

Che relazione c'è tra  $\rho_r$  e  $\psi_r$  ?



Equazione di Poisson mette in relazione  $\rho_r$  e  $\psi_r$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho_r$$

$\rho_r =$  densità ionica x carica

se nel volumetto  $dV$  sono  
presenti

$n_1$  ioni specie 1

$n_2$  ioni specie 2

.....

$n_i$  ioni specie  $i$

tutti con carica  $z_i e_0$

$$\rho_r = \sum_i n_i z_i e_0$$

Dalla legge di distribuzione di Boltzmann

$$n_i = n_i^0 e^{-\frac{U}{kT}}$$

U = variazione di energia potenziale necessaria per variare la concentrazione da  $n_i^0$  (concentrazione nel bulk) ad  $n_i$  nel volumetto  $dV$

U DIPENDE DALLE FORZE COULOMBIANE TRA IONI



Se non ci sono forze  $U = 0 \rightarrow n_i = n_i^0 \rightarrow$  non c'è eccesso di carica locale rispetto al bulk.

Se le forze sono attrattive  $U < 0 \rightarrow n_i > n_i^0 \rightarrow$  c'è accumulo di cariche nel volumetto  $dV$  rispetto al bulk

Se le forze sono repulsive  $U > 0 \rightarrow n_i < n_i^0 \rightarrow$  c'è decremento di carica nel volumetto  $dV$  rispetto al bulk

Se l'unica forza presente è quella coulombiana

$U =$  energia potenziale coulombiana per uno ione  $U = z_i e_0 \psi_r$

La legge della distribuzione di Boltzmann diventa

$$n_i = n_i^0 e^{-\frac{z_i e_0 \Psi_r}{kT}}$$

Quindi l'eccesso di densità di carica nel  $dV$

$$\rho_r = \sum_i n_i z_i e_0 = \sum_i n_i^0 z_i e_0 e^{-\frac{z_i e_0 \Psi_r}{kT}}$$

facendo delle approssimazioni:

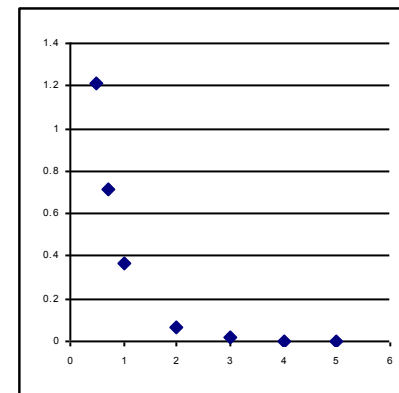
1)  $z_i e_0 \psi_r \ll kT$

2) espandendo l'esponenziale in serie di Taylor

3) ponendo  $\chi^2 = \frac{4\pi}{\epsilon kT} \sum_i n_i^0 z_i^2 e_0^2$

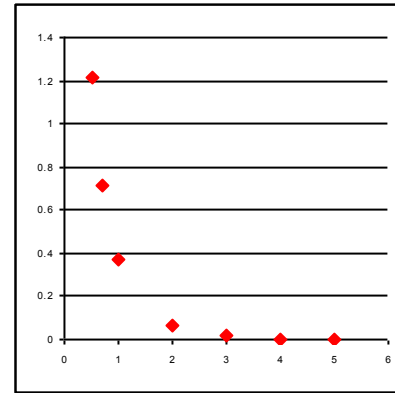
$$\Psi_r = \frac{z_i e_0}{\epsilon} \frac{e^{-\chi r}}{r}$$

mostra come varia il potenziale  $\psi$  con  $r$



L'eccesso di densità di carica ha un'espressione simile a quella del potenziale

$$\rho_r = \frac{z_i e_0}{4\pi} \chi^2 \frac{e^{-\chi r}}{r}$$



variazione della densità di carica  $\rho_r$  con la distanza attorno ad uno ione

La carica massima contenuta in un guscio sferico di spessore infinitesimo  $dr$  attorno allo ione centrale si ottiene quando  $r = \chi^{-1}$ .

$\chi^{-1}$  è detto spessore o raggio dell'atmosfera ionica ed ha dimensioni di una lunghezza

conc	tipo di sale			
M/L	1:1	1:2	1:3	2:2
$10^{-1}$	9.6	5.5	3.9	4.8
$10^{-2}$	30.4	17.6	12.4	15.2
$10^{-3}$	96	55.5	39.3	48.1
$10^{-4}$	304	176	124	152

spessore dell'atmosfera ionica

effetto globale dell'atmosfera ionica:

diminuisce il potenziale dello ione centrale con  $r$

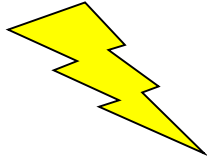
$$\Delta\mu_{reale} < \Delta\mu_{ideale}$$

LA DIFFERENZA È DOVUTA ALLA NON IDEALITÀ DELLA  
SOLUZIONE CIOÈ A  $RT \ln \gamma_i$

NON È POSSIBILE DETERMINARE SPERIMENTALMENTE  $\gamma_i$   
--> SI INTRODUCE  $\gamma_{\pm}$

# PER SOLUZIONI DILUITE

legge limite di Debye - Hückel



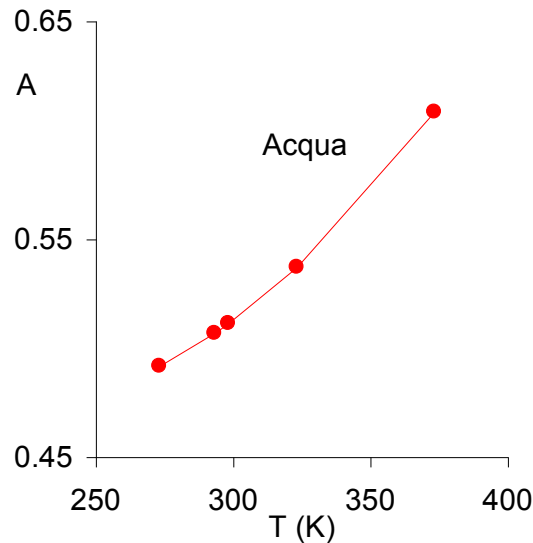
$$\text{Log } \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{\frac{I}{m^{\circ}}}$$



$$A = \frac{1}{2.303} \frac{Ne_0^2}{2\varepsilon RT} \sqrt{\frac{8\pi Ne_0^2}{1000\varepsilon kT}}$$

$z = n^\circ$  di cariche ioniche

$A =$  costante se  $T$  costante = prodotto di costanti ( $N$ ,  $e_0$ ,  $\pi$ ,  $k$ (Boltzmann),  $R$ ,  $T$ ,  $\varepsilon$ ,  $D$ ,... ) del solvente



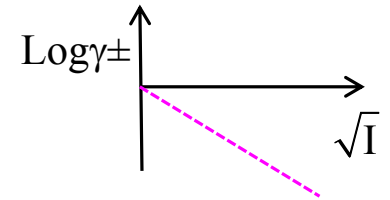
variazione di  $A$  per l'acqua come  $f(T)$

<b>T °C</b>	<b>A</b>
0	0.4918
20	0.507
25	0.5115
50	0.5373
100	0.6086

**Una teoria è valida se è in buon accordo con i dati sperimentali!!!**

# Previsioni DELLA LEGGE LIMITE DI D-H

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{\frac{I}{m^{\circ}}}$$



1) grafico  $\text{Log } \gamma_{\pm}$  vs  $\sqrt{I}$  LINEARE- pend. neg.

2) grafico  $\text{Log } \gamma_{\pm}$  vs  $\sqrt{C}$  LINEARE x ELETTR. 1:1 pend. neg.

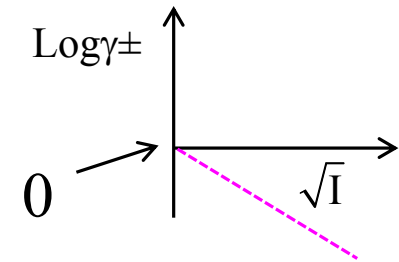
3) PENDENZA DELLA RETTA PUÒ ESSERE CALCOLATA TEORICAMENTE IN MODO NON AMBIGUO DA COSTANTI FISICHE

4) PENDENZA DELLA RETTA INDIPENDENTE DALLA NATURA DELL'ELETTROLITA A PARITÀ DEL TIPO DI STECHIOMETRIA (Es:  $\text{NaCl} = \text{KBr}$  OPPURE  $\text{CaCl}_2 = \text{MgI}_2$ ).

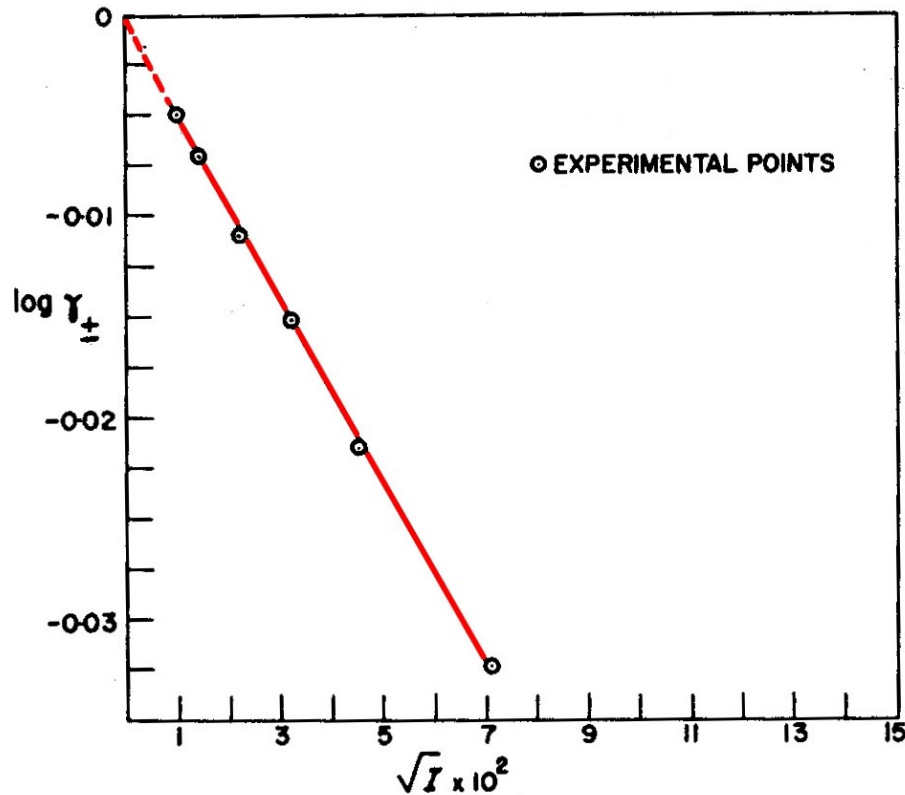
**5) PENDENZA DELLA RETTA DIPENDE DALLA STECHIOMETRIA ED AUMENTA CON LA CARICA**

**6) A DILUIZIONE INFINITA**

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = 0 \rightarrow \gamma_{\pm} = 1 \rightarrow a_{\pm} = C$$

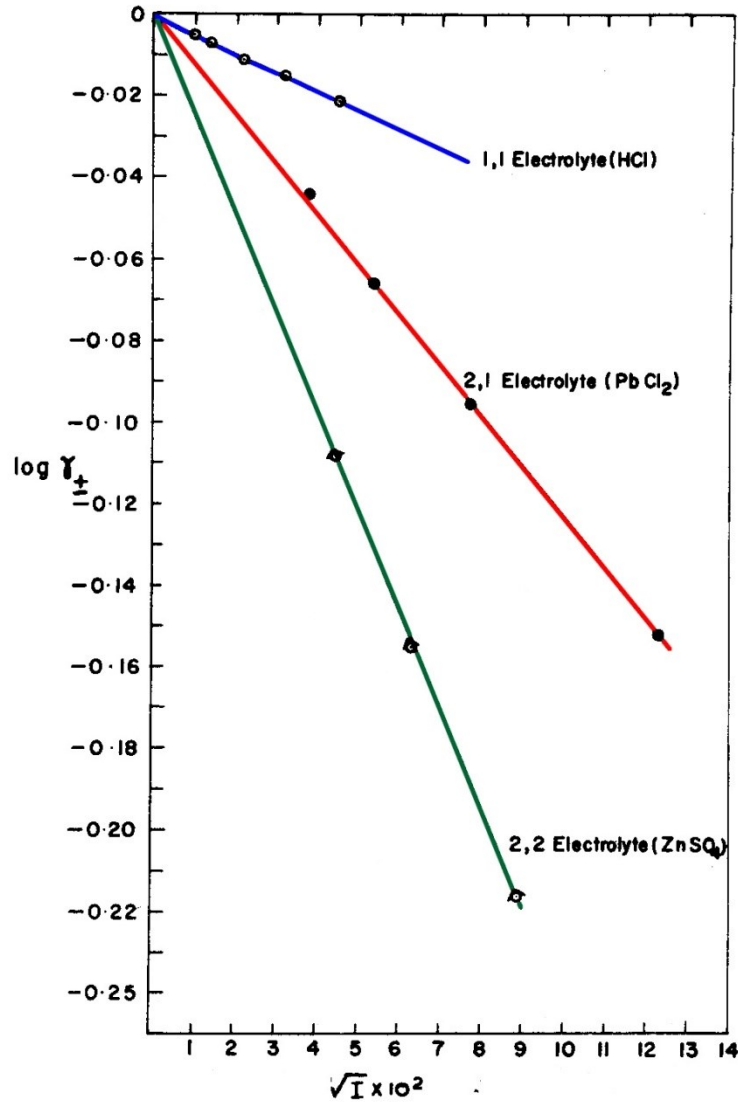


# TRIONFI



$$\text{Log } \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{\frac{I}{m^{\circ}}}$$

**Fig. 3.19.** The logarithm of the experimental mean activity coefficient of HCl varies linearly with the square root of the ionic strength.

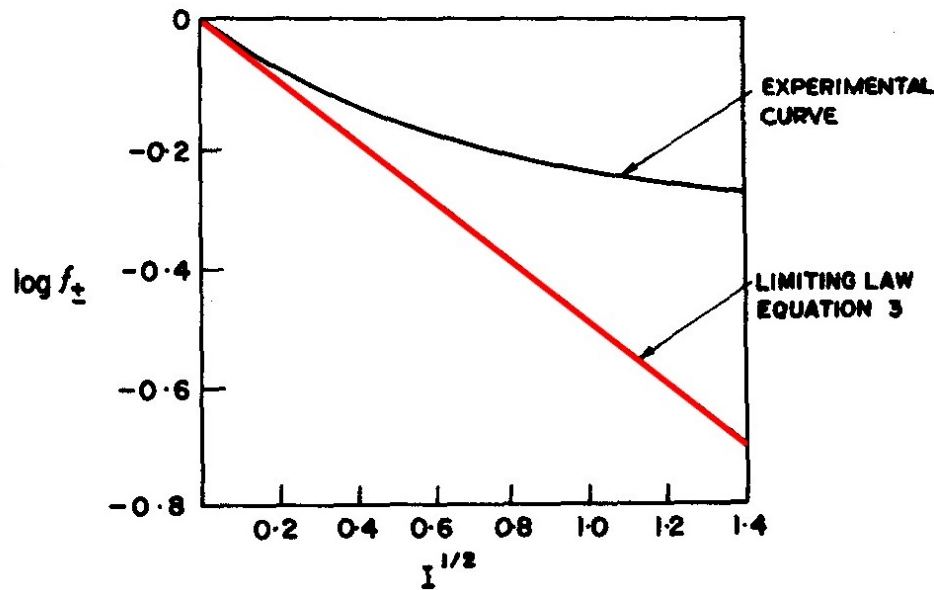


$$\text{Log } \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{\frac{I}{m^{\circ}}}$$

**Fig. 3.20.** The experimental  $\log f_{\pm}$  versus  $I^{\frac{1}{2}}$  straight-line plots for different electrolytes can be grouped according to valence type.

# LIMITI

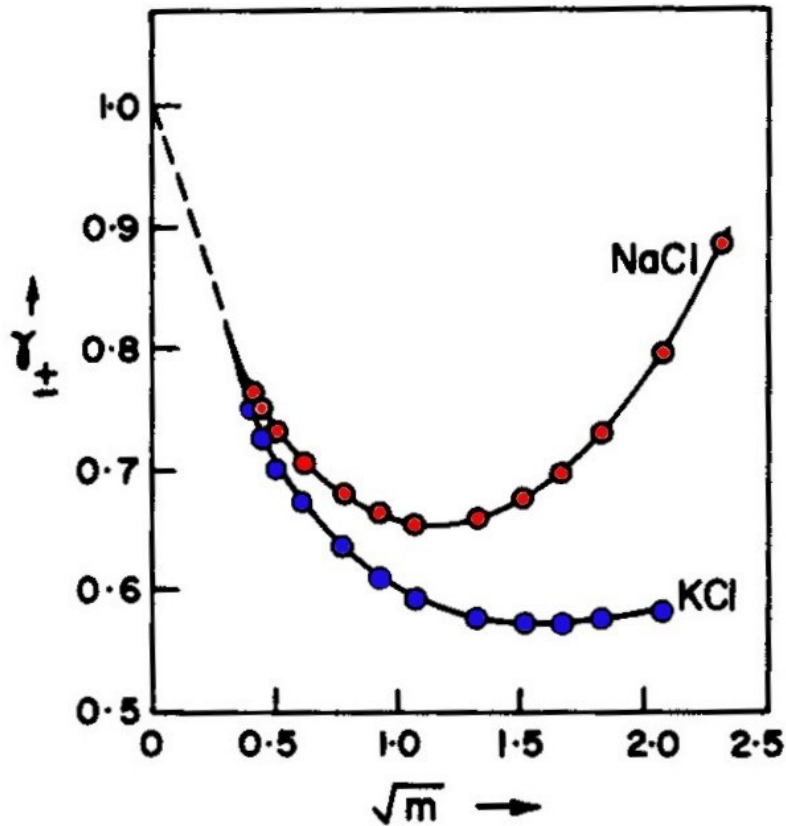
1) AL CRESCERE DELLA CONCENTRAZIONE OLTRE 0.01 MOLALE SI OSSERVANO VARIAZIONI ANCHE MARCATE DALLA TEORIA.



$$\text{Log } \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{\frac{I}{m^{\circ}}}$$

Fig. 3.25. The experimental  $\log f_{\pm}$  versus  $I^{1/2}$  curve is a straight line only at extremely low concentrations.

2) A CONCENTRAZIONI PIÙ ELEVATE ANCHE ELETTROLITI CON = STECHIOMETRIA SI COMPORTANO IN MODO DIFFERENTE



**Fig. 3.26.** Even though NaCl and KCl are 1 : 1 electrolytes, their activity coefficients vary in different ways with concentration directly one examines to higher concentrations.



3) A CONCENTRAZIONI DELL'ORDINE DI 1 MOLALE O PIÙ  $\gamma_{\pm}$  RAGGIUNGE UN MINIMO E POI CRESCE ANCHE A VALORI  $> 1$

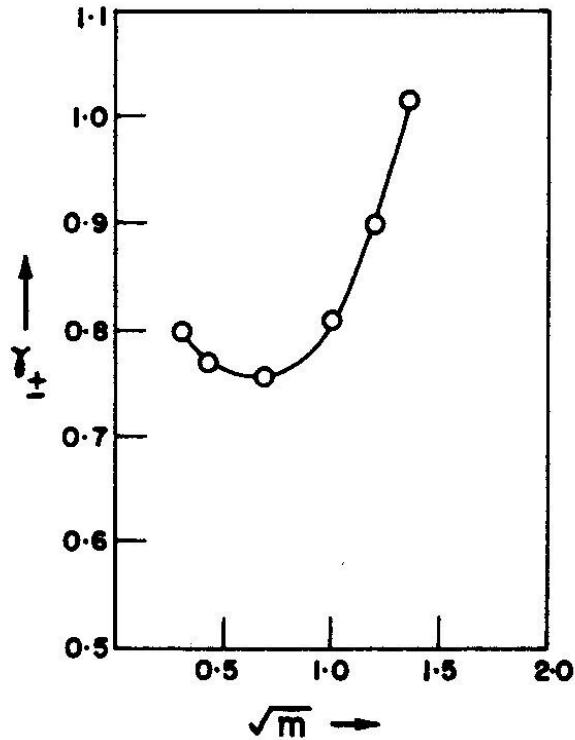
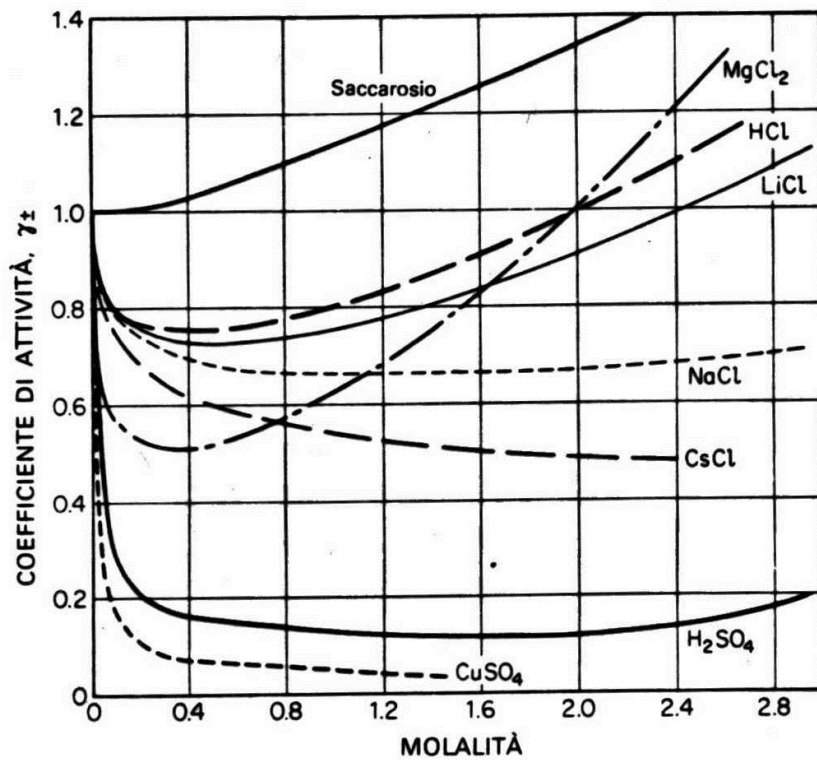


Fig. 3.36. The observed  $\gamma_{\pm}$  versus  $\sqrt{m}$  curve for lithium chloride showing a minimum.



**FIG. 10.6** Coefficienti medi di attività molali di elettroliti, con quelli del saccarosio a scopo di confronto.

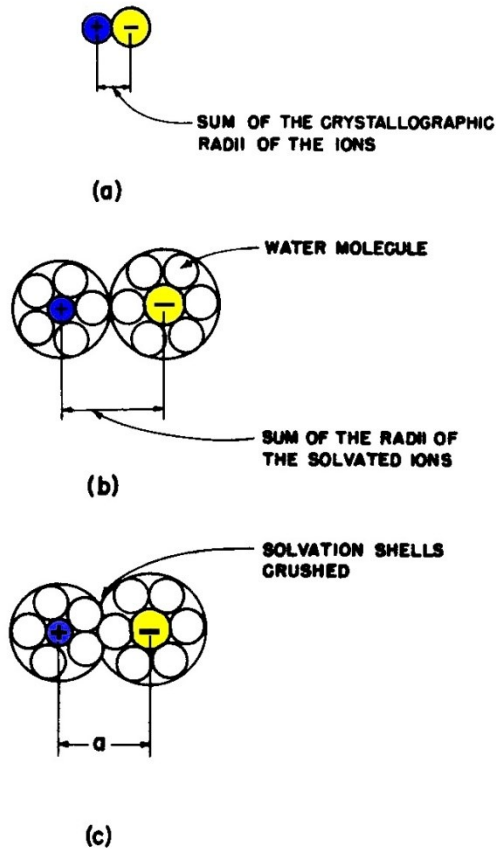
## Confronto tra dati sperimentali e calcolati con la legge limite di Debye Hückel

<b>1:1 HCl</b>	<b>conc molale</b>	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0.002
	$\gamma_{\pm}$ sper	0.9891	0.9842	0.9752	0.9656	0.9521
	$\gamma_{\pm}$ calc	0.9883	0.9835	0.9740	0.9634	0.9487
	% err	-0.01	-0.01	-0.12	-0.23	-0.36
<b>2:1 CaCl<sub>2</sub></b>	<b>conc molale</b>	0.0018	0.0061	0.0095		
	$\gamma_{\pm}$ sper	0.8588	0.7745	0.7361		
	$\gamma_{\pm}$ calc	0.8411	0.7271	0.6719		
	% err	-2.01	-6.12	-8.16		

2:2 CdSO <sub>4</sub>	conc molale	0.0005	0.001	0.005
	$\gamma_{\pm}$ sper	0.774	0.697	0.476
	$\gamma_{\pm}$ calc	0.810	0.742	0.514
	% err	4.65	6.46	7.98

## MODIFICA AL MODELLO LIMITE

- 1) GLI IONI NON SONO PUNTIFORMI
- 2) SI RISOLVONO LE EQUAZIONI SENZA SEMPLIFICAZIONI
- 3) INTRODUZIONE DI PARAMETRO SPERIMENTALE  $a$  CHE TIENE CONTO DELLA DISTANZA INTERIONICA + MOLECOLE DI H<sub>2</sub>O  
 $a$  VARIA PER OGNI SALE E VALE 3-5 Å



**Fig. 3.29.** The ion-size parameter cannot be (a) less than the sum of the crystallographic radii of the ions or (b) more than the sum of the radii of the solvated ions and is most probably (c) less than the sum of the radii of the solvated ions because the solvation shells may be crushed.

$$\text{Log} \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{\frac{I}{m^{\circ}}}}{1 + Ba \sqrt{\frac{I}{m^{\circ}}}}$$

equaz. del modello esteso dello  
ione non puntiforme

BUON ACCORDO PER  
CONCENTRAZIONI FINO A 0.02  
M PER NaCl

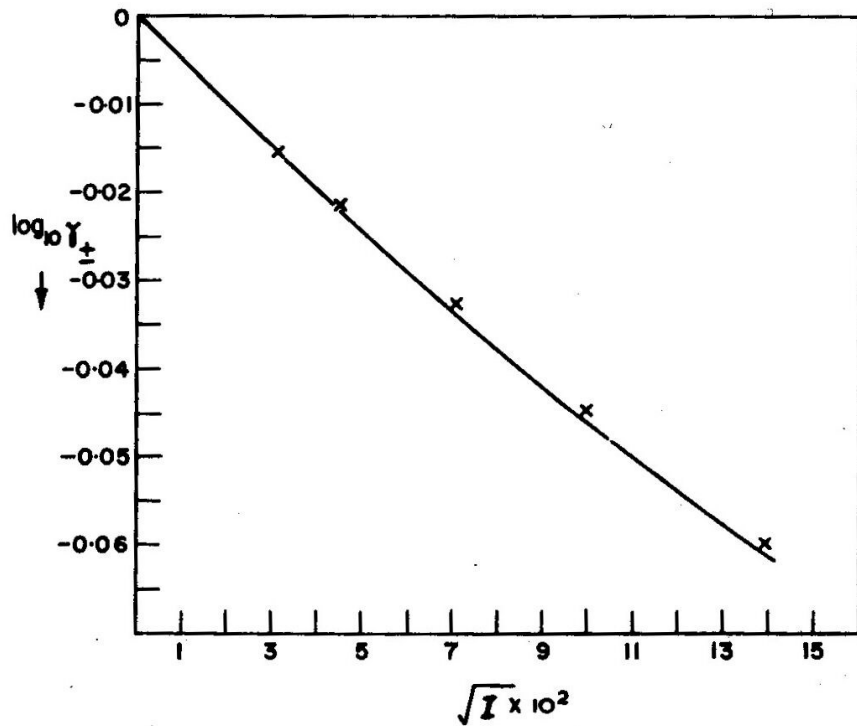
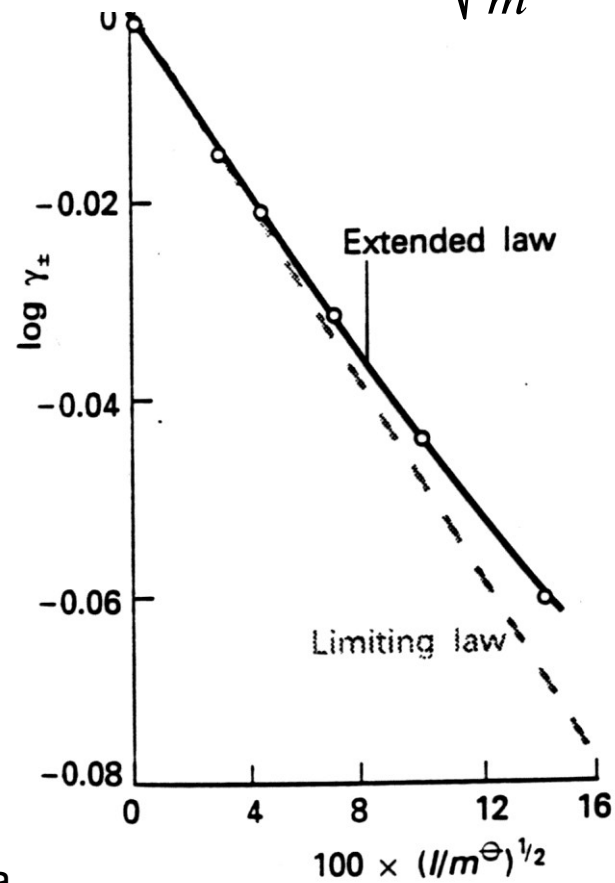
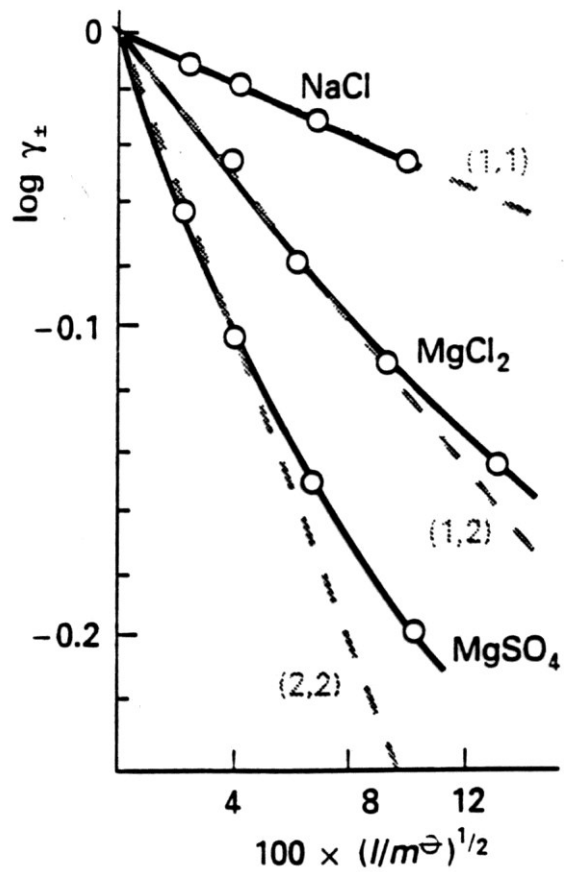


Fig. 3.32. Comparison of the experimental mean activity coefficients for sodium chloride with the theoretical  $\log f_{\pm}$  versus  $I$  curve based on Eq. (3.112) with  $a = 4.0 \text{ \AA}$ .

$$\text{Log} \gamma_{\pm} = - \frac{A(z_+ z_-) \sqrt{\frac{I}{m^{\ominus}}}}{1 + Ba \sqrt{\frac{I}{m^{\ominus}}}}$$



confronto tra legge limite e legge estesa



$$\text{Log} \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{\frac{I}{m^{\ominus}}}}{1 + Ba \sqrt{\frac{I}{m^{\ominus}}}}$$



Esistono altre equazioni derivate da quella limite:

es.

$$\text{Log}\gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+a\sqrt{I}} - \text{Log}(1+vmMs) + bI$$

equazione di Huckel, valida fino a 1 M

AD ELEVATE CONC. 1 M  $\gamma_{\pm}$  RAGGIUNGE UN MINIMO E POI  
CRESCE ANCHE A VALORI  $> 1$

PERCHÉ ?

GLI IONI SI IDRATANO CON MOLECOLE DI H<sub>2</sub>O CHE DIVENTANO  
INDISPONIBILI A IDRATARE ALTRI IONI

$\gamma_{\pm}$  è IL FATTORE CHE MOLTIPLICATO PER LA CONC TEORICA  
FORNISCE LA CONC. EFFETTIVA (ATTIVITÀ)

SE LA CONC. CRESCE, VENGONO SOTTRATTI DALLA SOLUZIONE MOLECOLE DI SOLVENTE CHE IDRATANO GLI IONI.

DIMINUISCE LA DISPONIBILITÀ DI SOLVENTE LIBERO E CRESCE QUINDI LA CONCENTRAZIONE EFFETTIVA, CIOÈ CRESCE  $\gamma_{\pm}$

ESEMPIO PER NaCl    H<sub>2</sub>O SOLVATAZIONE = 7

IN 1 kg H<sub>2</sub>O 55.5 MOLLI H<sub>2</sub>O

MOLI NaCl	MOLI H <sub>2</sub> O IDRATAZ.	MOLI H <sub>2</sub> O RESTANTI NON IDRATATI
0.01	0.07	55.43
1	7	48.5
5	35	20.43

Es: NaCl 5 MOLI/1 Kg H<sub>2</sub>O

CONC TEORICA

5 MOLI DI NaCl IN 55,5 MOLI DI H<sub>2</sub>O

**5 MOLALE**

CONC EFFETTIVA O **ATTIVITÀ**

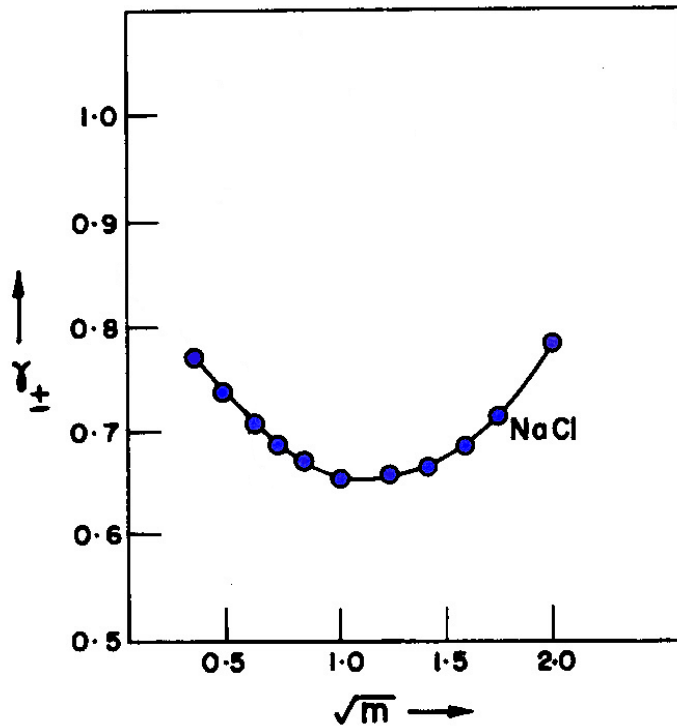
5 MOLI DI NaCl IN 20.43 MOLI DI H<sub>2</sub>O

**13.6 MOLALE**

DATO CHE LA CONCENTRAZIONE TEORICA DI H<sub>2</sub>O È  
INFERIORE ALLA SUA REALE DISPONIBILITÀ, SI INTRODUCE  
ANCHE PER H<sub>2</sub>O L'ATTIVITÀ  $a_w$

ESPRESSIONE RISULTANTE COMPLICATA E CONTIENE  $a_w$ , N°  
MOLECOLE DI H<sub>2</sub>O DI IDRATAZIONE PER OGNI IONE....

CURVA TEORICA HA UN  
MINIMO E SI TROVA UN  
BUON ACCORDO CON DATI  
SPERIMENTALI PER  
CONCENTRAZIONI FINO A 5  
MOLALE



**Fig. 3.38.** Comparison of the activity coefficients of NaCl calculated from Eq. (3.116) with  $a = 3.97$  and  $n_h = 3.5$ , with the experimentally observed activity coefficients for NaCl (the full line, theoretical curve; open circles, experimental points).

Es. di equazione di D-H estesa

$$RT\text{Log}\gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{C}}{1 + Ba\sqrt{C}} - 2.303RT \frac{n_h}{n} \text{Log}a_w + 2.303RT\text{Log} \frac{(n_w + n)}{(n_w + n - n_h)}$$



## SALTING OUT

aggiunta di ioni fa diminuire la solubilità dei non elettroliti presenti.

causa: confinamento delle molecole di  $H_2O$  vicino agli ioni e la loro indisponibilità a solvatare altre molecole.

È adoperato per far diminuire la solubilità dei **non elettroliti** e farli precipitare facilmente.

Si sfrutta a es. per far precipitare le proteine

## SALTING IN

aggiunta di ioni fa aumentare la solubilità dei non elettroliti presenti.

causa: forze di dispersione tra le molecole di  $H_2O$  e i non elettroliti dominano sulle forze tra  $H_2O$  ed elettroliti.

Si manifesta con molecole di non elettroliti e ioni di grandi dimensioni.

Es. con cationi di sali di N quaternari

$NR_4^+$  con R = metile, etile, butile

**metile** dà salting out perché piccolo

**etile e butile** danno salting in perché grandi

# METODI SPERIMENTALI PER DETERMINARE I COEFFICIENTI D'ATTIVITÀ IONICA MEDIA DEGLI ELETTROLITI

## ATTIVITÀ DEL SOLUTO

- 1) TENSIONE VAPORE SOLUTO VOLATILE
- 2) **F.E.M. DI PILE SENZA TRASPORTO (LA PIÙ IMPORTANTE)**
- 3) “                                    CON TRASPORTO
- 4) “                                    CON MEMBRANA

## ATTIVITÀ DEL SOLVENTE

- 5) TENSIONE VAPORE
- 6) CRIOSCOPIA
- 7) EBULLIOSCOPIA

## VARIE

- 8) PRESSIONE OSMOTICA
- 9) SOLUBILITÀ
- 10) RIPARTIZIONE
- 11) DIFFUSIONE
- 12) SEDIMENTAZIONE

## ESEMPI ED ESERCIZI

Calcolare  $\gamma_{\pm}$  ed  $a_{\pm}$  di NaBr  $5.00 \times 10^{-3}$  m a  $25^{\circ}\text{C}$

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{1/2}$$

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} (m_{\text{Na}^+} z_{\text{Na}^+}^2 + m_{\text{Br}^-} z_{\text{Br}^-}^2) \\ &= \frac{1}{2} (5.00 \times 10^{-3} \times 1 + 5.00 \times 10^{-3} \times 1) \\ &= 5.00 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\pm} &= -0.509 \times (5.00 \times 10^{-3})^{1/2} \\ &= -0.0360 \end{aligned}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.920$$

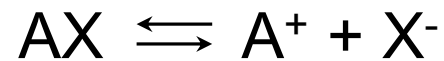
Valore sperimentale: 0.927

Errore 0.8 %

$$\mathbf{a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = 4.60 \times 10^{-3}}$$

errore 0.8% rispetto alla concentrazione

Influenza della presenza di ioni sulla solubilità di un sale poco solubile AX tralasciando l'effetto dello ione a comune



$$a_i = [i]\gamma_i$$

$$K_{ps} = a_{A^+}a_{X^-} = [A^+][X^-]\gamma_{A^+}\gamma_{X^-} = m^2\gamma_{\pm}^2$$

Cosa succede se si aggiunge un altro sale in soluzione ?  
(tralasciando effetto di ione comune o di complessazione)

A causa della presenza di secondo sale

**varia la forza ionica I della soluzione**

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = -|z_+z_-|A\sqrt{\frac{I}{m^{\circ}}}$$

**→ varia  $\gamma_{\pm}$**

**Poiché  $K_{ps}$  resta costante, se varia  $\gamma_{\pm}$  deve variare anche la solubilità del sale.**

$$K_{ps} = a_{A^+}a_{X^-} = [A^+][X^-]\gamma_{A^+}\gamma_{X^-} = m^2\gamma_{\pm}^2$$

La solubilità di AgCl in acqua a 25°C è  $1.274 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ .

1) Calcolate  $K_T$  per la reaz. di dissociazione di AgCl.

2) Calcolare la solubilità di AgCl in presenza di  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.02 m.



$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 I^{\frac{1}{2}}$$

$$I = \frac{1}{2}(s + s) = s = 1.274 \times 10^{-5}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 (1.274 \times 10^{-5})^{\frac{1}{2}}$$

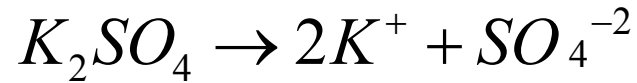
$$\log \gamma_{\pm} = 1.82 \times 10^{-3}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.996$$

$$K_T = (1.274 \times 10^{-5})^2 \times 0.996^2 = 1.61 \times 10^{-10}$$



In presenza di



$$I = \frac{1}{2} \left( m_{K^+} z_{K^+}^2 + m_{SO_4^{-2}} z_{SO_4^{-2}}^2 + \cancel{m_{Ag^+} z_{Ag^+}^2} + \cancel{m_{Cl^-} z_{Cl^-}^2} \right)$$

trascurabile

$$= \frac{1}{2} \left( m_{K^+} z_{K^+}^2 + m_{SO_4^{-2}} z_{SO_4^{-2}}^2 \right)$$

$$= \frac{1}{2} \left( 4 \times 10^{-2} \times 1 + 2 \times 10^{-2} \times 4 \right) = 6 \times 10^{-2} m$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 (I)^{\frac{1}{2}}$$

$$= -0.509 (6 \times 10^{-2})^{\frac{1}{2}}$$

$$= -0.12$$

$$\gamma_{\pm} = 0.76$$

$$s = \frac{(K)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_{\pm}} = \frac{(1.61 \times 10^{-10})^{\frac{1}{2}}}{0.76} = 1.7 \times 10^{-5}$$

da confrontare con  $1.274 \times 10^{-5}$

+ 33%

## **ESEMPIO determinazione sperimentale della attività** ionica media per elettroliti volatili

Determinazione del  $a_{\pm}$  da misure di tensione di vapore per HCl.

SI CONSIDERA UNA SOLUZIONE DI HCl IN EQUILIBRIO COL SUO VAPORE:

$$\mu_{\text{sol}} = \mu_{\text{vap}}$$

$$\mu_{\text{sol}} = \mu^{\circ}_{\text{sol}} + RT \ln a_{\text{HCl}}$$

$$\mu_{\text{vap}} = \mu^{\circ}_{\text{vap}} + RT \ln p_{\text{HCl}}$$

$$\mu^{\circ}_{\text{sol}} + RT \ln a_{\text{HCl}} = \mu^{\circ}_{\text{vap}} + RT \ln p_{\text{HCl}}$$

$$a_{\text{HCl}(\text{soluz})} = a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}^2 = (m\gamma_{\pm})^2_{\text{HCl}}$$

$$\mu^{\circ}_{\text{sol}} - \mu^{\circ}_{\text{vap}} = RT \ln \frac{p_{\text{HCl}}}{(m\gamma_{\pm})^2_{\text{HCl}}}$$

ovvero

$$\frac{p_{\text{HCl}}}{(m\gamma_{\pm})_{\text{HCl}}^2} = \exp\left(\frac{\mu^{\circ}\text{sol} - \mu^{\circ}\text{vap}}{RT}\right)$$

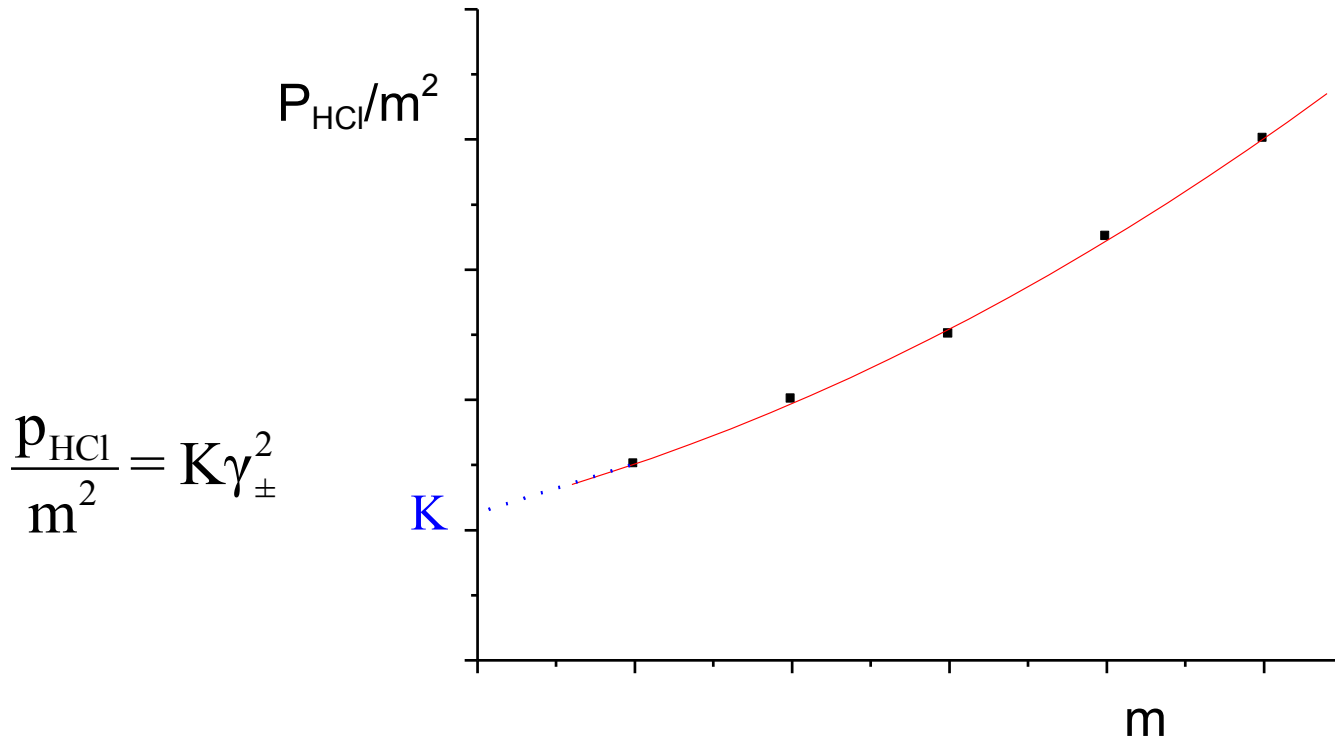
Se T È COSTANTE  $\exp\left(\frac{\mu^{\circ}\text{sol} - \mu^{\circ}\text{vap}}{RT}\right)$  è costante

E QUINDI ANCHE  $\frac{p_{\text{HCl}}}{(m\gamma_{\pm})_{\text{HCl}}^2}$  è una costante = K

$$\frac{p_{\text{HCl}}}{m^2} = K\gamma_{\pm}^2$$

$$\lim_{m \rightarrow 0} \frac{p_{\text{HCl}}}{m^2} = K$$

infatti se  $m \rightarrow 0$   $\gamma_{\pm}^2 \rightarrow 1$



Una volta ottenuto  $K$  si può ricavare  $\gamma_{\pm}^2$  e quindi  $a_{\pm}$  per ogni valore di  $m$ .

## Per non elettroliti volatili

Determinazione di  $a_{\pm}$  da misure di tensione di vapore  
(Mastragostino, pag. 256 es. 121)

In tabella sono riportati i valori della pressione parziale di  $\text{CS}_2$  in equilibrio con soluzioni di  $\text{CS}_2$  in acetone di diverse composizioni per  $T = 35\text{ }^\circ\text{C}$ :

	$X_{\text{CS}_2}$	$P_{\text{CS}_2}$ mmHg
1	0.005	10.0
2	0.010	19.8
3	0.015	29.2
4	0.180	258
5	0.500	404

Calcolare i valori dei coefficienti di attività media di  $\text{CS}_2$ , che rappresentano il discostarsi dalla legge di Henry, per le 5 soluzioni.

## SOLUZIONI IDEALI: DALLA LEGGE DI HENRY

(A)  $p_i = K X_i$  ( $X_i$  = frazione molare)  $K$  = costante di Henry

## NEL CASO REALE:

(B)  $p_i = K X_i \gamma_i$

COME PRIMA COSA È NECESSARIO CONOSCERE IL VALORE DI  $K$ .

LA SOLUZIONE 1 SI COMPORTA IDEALMENTE (SOL. DILUITA): DALLA (A)  $K = P_i/X_i = 2000$

	$X_{CS_2}$	$P_{CS_2}$ mmHg
1	0.005	10.0

SOSTITUENDO NELLA (B) IL VALORE TROVATO PER K SI OTTENGONO I VALORI DI  $\gamma_i$ , COME NELLA TABELLA FINALE RIPORTATA.

	$X_{CS_2}$	$P_{CS_2}$ (mmHg)	$\gamma_i$
1	0.005	10.0	1
2	0.010	19.8	0.990
3	0.015	29.2	0.973
4	0.180	258	0.717
5	0.500	404	0.404

Esempi di misure per via potenziometrica saranno presi in considerazione più avanti in questo corso