

# Movimento degli ioni in soluzione

10.05.19

Gli ioni si possono muovere per l'influenza di 3 forze causate da:

1) gradiente elettrico - conduzione o migrazione

2) gradiente di concentrazione - diffusione

3) gradiente di T e/o P - convezione

casi 2) e 3) funzionano anche per non elettroliti

# MIGRAZIONE

I LEGGE DI OHM:

$$V = R \times I$$

la R di un conduttore è indipendente dalla V applicata ai suoi capi.  
(T cost., conduttore metallico)

R si misura in ohm [ $\Omega$ ]

R è una caratteristica del sistema

II LEGGE DI OHM:

$\rho$  = resistenza specifica o resistività

$\rho$  è una caratteristica del materiale

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

L in cm o m, A in  $\text{cm}^2$  o  $\text{m}^2$

$\rho$  si misura in [ $\Omega \times \text{m}$ ] o [ $\Omega \times \text{cm}$ ]

Per un chimico è meglio adoperare grandezze in relazione semplice con la concentrazione

## CONDUCIBILITÀ

CONDUCIBILITÀ

$$C = \frac{1}{R} = \frac{I}{V}$$

$[\Omega^{-1}]$  = Siemens, (più comunemente; mS e  $\mu$ S)

(obsoleto Mhos = Siemens)

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad \longrightarrow \quad C = \frac{1}{\rho} \frac{A}{L}$$

## CONDUCIBILITÀ SPECIFICA

detta anche conduttanza

$[\Omega^{-1} \times \text{m}^{-1}]$  oppure  $[\Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}]$

$$k = \frac{1}{\rho}$$

$$C = k \frac{A}{L} \quad k = C \frac{L}{A}$$

$$k = C\theta$$

costante di cella  
 $[\text{m}^{-1}]$  oppure  $[\text{cm}^{-1}]$

k è una normalizzazione di C rispetto alla geometria del sistema: permette il confronto tra le misure ottenute con celle diverse

# IMPORTANZA DELLA CONDUCIBILITÀ IONICA

## USATA PER

Studio quantitativo degli effetti delle forze interioniche, grado di dissociazione in funzione di vari parametri (T, p, conc,...) riconoscimento di non elettroliti, elettroliti forti e deboli, determinazione di grandezze come le  $K_{ps}$  per sali poco solubili,  $K_a$  di acidi e basi deboli, titolazioni conduttometriche, purezza delle acque, k di velocità, meccanismi di reazione,...

## NATURA DEI CONDUTTORI

<b>Elettronici (I specie)</b>	<b>Elettrolitici (II specie)</b>
movimento di elettroni nel legame metallico o delocalizzato	movimento di ioni nel campo elettrico <b>spostamento di materia</b>
conduc. aumenta se T diminuisce	conduc. aumenta se T aumenta
metalli liquidi o solidi, leghe, composti intermetallici, ossidi, solfuri, grafite	sali solidi, liquidi, in soluz. acidi e basi, colloidali, alcuni ossidi, idrossidi, gas

## Confronto di k per alcuni conduttori di I e II specie

materiale 20 °C	k [ $\Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ]
Ag	$6.2 \times 10^5$
Cu	5.8 "
Au	4.1 "
Al	3.6 "
W	1.8 "
Fe	1.0 "

materiale 25 °C	k c
NaCl fuso 850 °C	3.5
H <sub>2</sub> O mare	$5 \times 10^{-2}$
H <sub>2</sub> O potab.	$10^{-4}$ $10^{-3}$
H <sub>2</sub> O bidistil. all'aria	$8 \times 10^{-7}$
H <sub>2</sub> O ultrapura (* )	$5.8 \times 10^{-8}$

(\* ) Kolhrausch, 1869-1880, dopo 42 distillazioni sotto vuoto.

## Confronto di k per sistemi di I e II specie

Sostanza	Tipo conduttore	k ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	T (K)
Cu	Elettronico	$5.8 \times 10^5$	293
Pb	“	$4.9 \times 10^5$	273
Fe	“	$1.0 \times 10^5$	273
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (4M)	Elettrolitico	$7.5 \times 10^{-1}$	291
KCl (1 M)	“	$1.1 \times 10^{-1}$	298
KCl (0.1 M)	“	$1.3 \times 10^{-2}$	298
H <sub>2</sub> O	Non elettrolitico	$8.0 \times 10^{-7}$	291
n-esano	“	$1.0 \times 10^{-18}$	291
Xylene	“	$1.0 \times 10^{-19}$	298

k per soluzioni di KCl a varie concentrazioni e T in  $\text{mS} \times \text{cm}^{-1}$

<b>T (°C)</b>	<b>1 M</b>	<b>0.1 M</b>	<b>0.02 M</b>	<b>0.01 M</b>
0	65.41	7.15	1.52	.776
5	74.14	8.22	1.75	.896
10	83.16	9.33	1.994	1.020
18	98.22	11.19	2.397	1.225
20	102.07	11.67	2.501	1.278
25	111.80	12.88	2.765	1.413
30	----	14.12	3.036	1.552

# Dipendenza di $k$ dalla concentrazione

## SE LA CONCENTRAZIONE AUMENTA

crece il numero di ioni in soluzione e quindi crescono sia la conducibilità ionica  $C$  che quella specifica  $k$

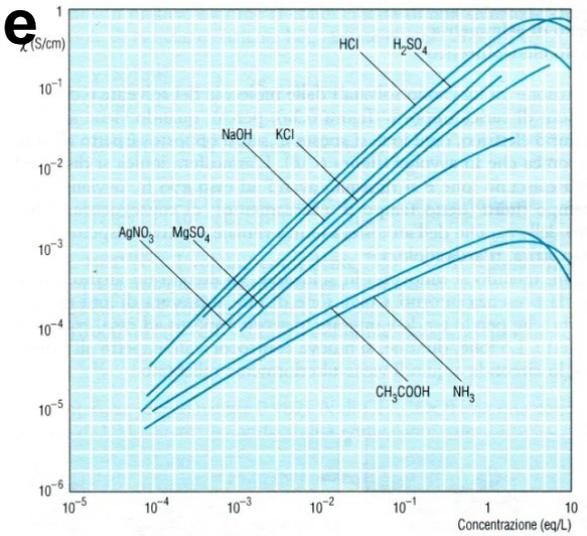
## ELETTROLITI FORTI

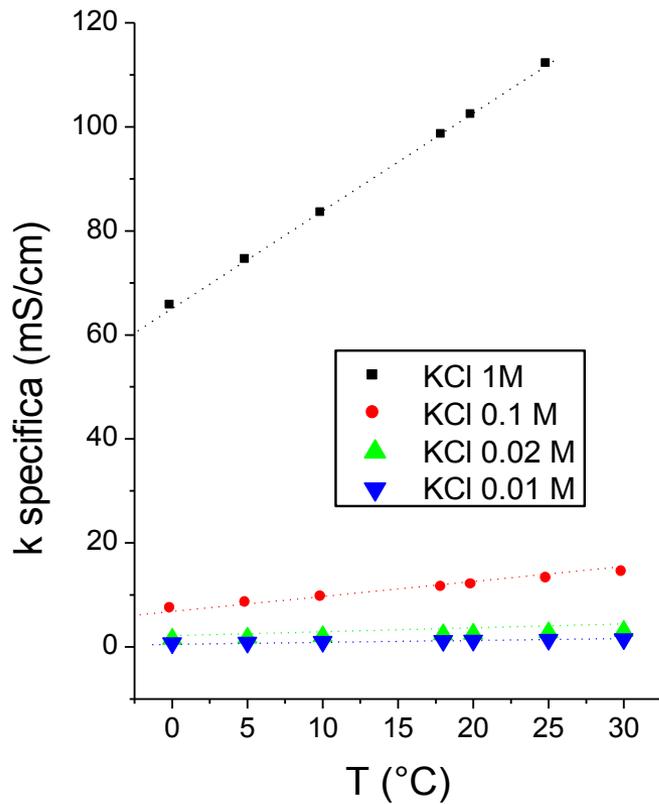
**a basse concentrazioni:**  $k$  è direttamente proporzionale alla concentrazione (la relazione verrà dimostrata successivamente)

**ad elevate concentrazioni:** si fanno sentire le forti interazioni tra ioni e la  $k$  raggiunge un massimo

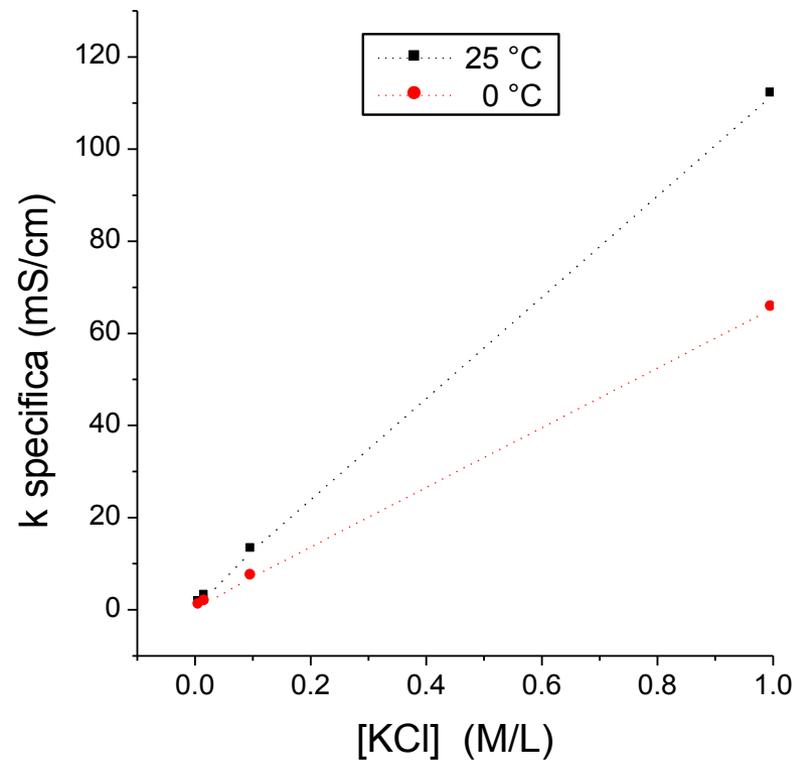
## ELETTROLITI DEBOLI

comportamento analogo a quelli forti: il grafico mostra una pendenza minore perché l'effetto dovuto all'aumento di concentrazione viene attenuato dalla diminuzione di  $\alpha$ . ( $\alpha$  diminuisce all'aumentare della concentrazione)



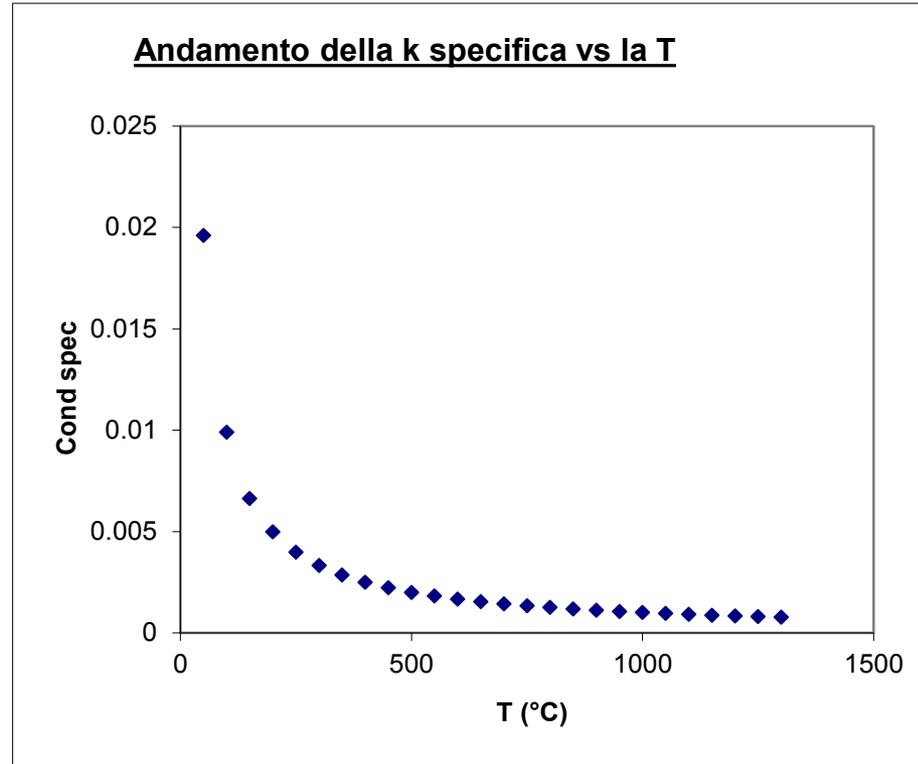


variazione  $k$  con  $T$  per soluz. di KCl a varie concentrazioni



variazione  $k$  con  $[\ ]$  per soluz. di KCl a due diverse  $T$

per un metallo, ovvero un conduttore di I specie



notare la diversa dipendenza di k nei confronti della T per conduttori di I e II specie

# La conducibilità dipende dal numero e dalla velocità degli ioni in soluzione

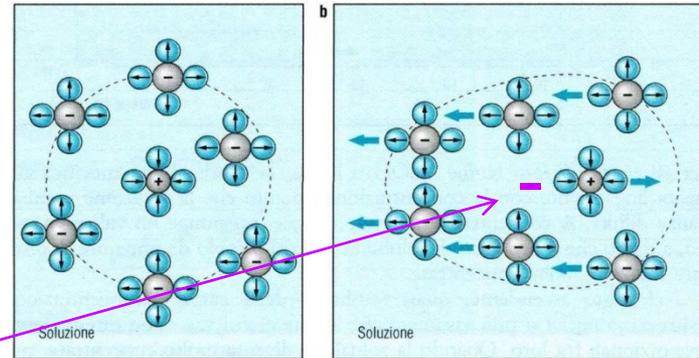
**Motivi per i quali il grafico di  $k$  vs concentrazione non è lineare e s'incurva.**

- 1) Effetto di rilassamento
- 2) Effetto elettroforetico

# 1) EFFETTO DI RILASSAMENTO

Gli ioni di un certo segno si muovono in una direzione mentre quelli di segno opposto, che formano un'atmosfera ionica attorno, si muovono in direzione opposta.

L'atmosfera ionica deve continuamente formarsi davanti e dissiparsi dietro allo ione e quindi non è simmetrica rispetto allo ione.



assenza di E    presenza di E

Il **baricentro** delle cariche dell'atmosfera ionica attrae lo ione indietro rallentandolo.

Tale fenomeno avviene in un tempo finito detto **tempo di rilassamento**

## 2) EFFETTO ELETTROFORETICO

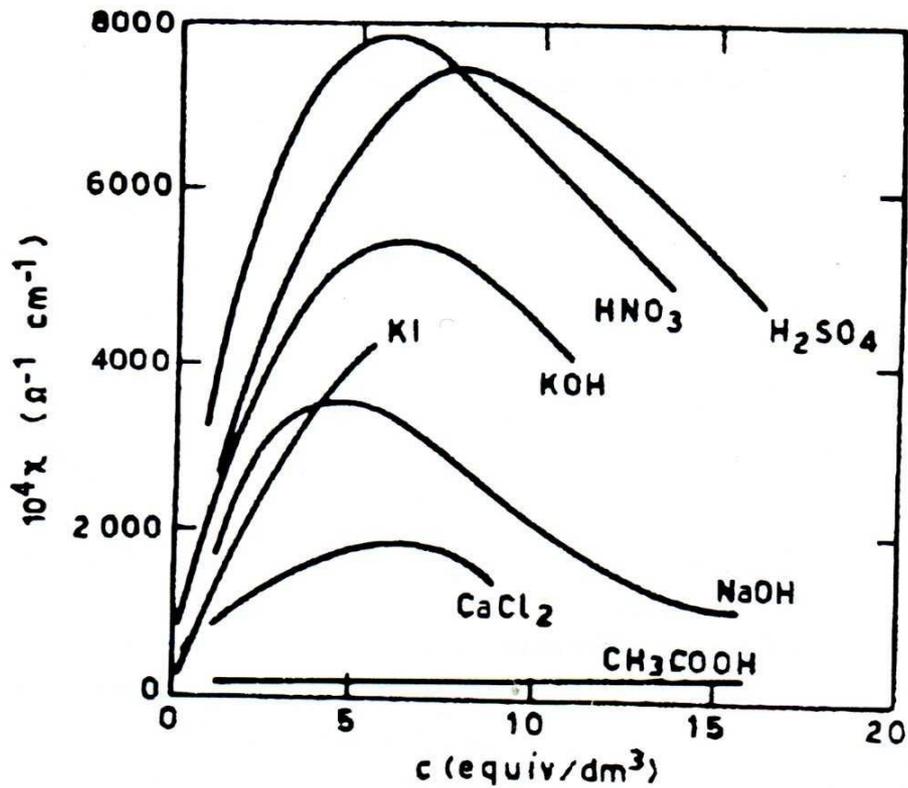
Lo ione sperimenta l'attrito viscoso causato dall'atmosfera ionica.

Tale attrito viene esaltato dal fatto che l'atmosfera si muove in direzione opposta.

Il fenomeno è detto effetto elettroforetico e ha come risultato il rallentamento del moto ionico e quindi la diminuzione della conducibilità.

All'aumentare della concentrazione gli effetti diventano via via più significativi perché ci sono più ioni presenti

A concentrazioni più elevate le interazioni ioniche (quelle che sono responsabili dell'attività) diventano dominanti sugli altri fenomeni e la conducibilità segue leggi complesse e raggiunge un massimo



A concentrazioni + elevate si osserva una dipendenza complessa con raggiungimento di un massimo

## Dipendenza di $k$ dalla $T$

### SE CRESCE $T$

- 1) cresce** la mobilità ionica  $u$  (velocità ionica / campo elettrico) perché diminuisce la viscosità del solvente
- 2) diminuisce** il grado di dissociazione  $\alpha$  perché il fenomeno è esotermico

di solito **prevale** l'importanza di  $u$  su  $\alpha$



se cresce  $T$  cresce anche  $k$

Tali effetti diminuiscono di intensità all'aumentare della diluizione.

Per soluzioni molto diluite il movimento degli ioni è ostacolato dalla sola viscosità del solvente.

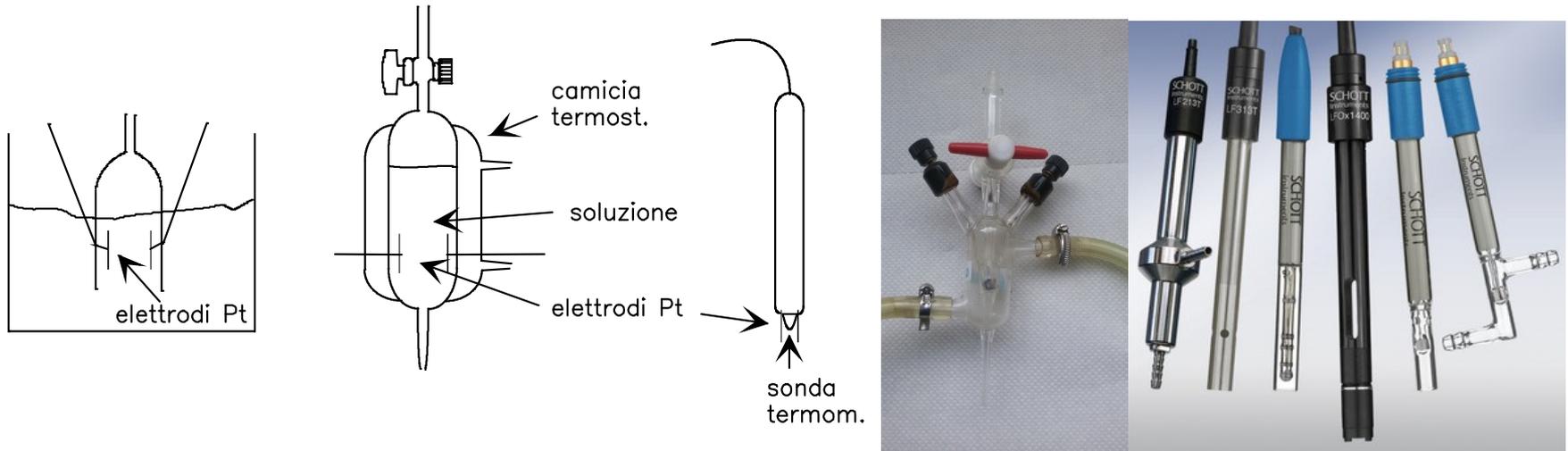
In tali casi,  $k$  (conducibilità specifica) aumenta di circa il 1-3% per ogni K di temperatura.

LEGGI DI OHM sono **OK** per conduttori di I specie.

Per quelli di II specie funzionano solo a concentrazioni relativamente basse e con correnti alternate ad alta frequenza (1000 - 5000 Hz)

(altrimenti problemi di polarizzazione degli elettrodi con conseguenti reazioni redox agli elettrodi ed in soluzione e variazioni di concentrazione).

# CONDUCIBILITÀ DI SOLUZIONI E' MISURATA IN CELLE OPPORTUNE



celle con e senza camicia termostatica  
celle a forma di penna con sonda incorporata per la misura della temperatura della soluzione.

elettrodi in Pt ricoperti di nero di Pt

## Costante di cella $\theta$

Ogni cella possiede una costante di cella dovuta alla sua particolare geometria:

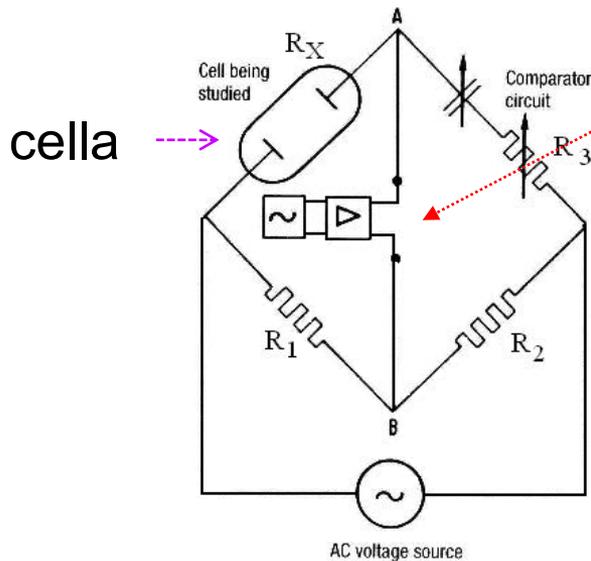
$$\theta = \frac{L}{A} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

$\theta$  determinabile per taratura: **misura della conducibilità di soluzioni standard di KCl** a diversa concentrazione e temperatura fissata per le quali è noto il valore di  $k$  con grande accuratezza e precisione.

$$\theta = \frac{k}{C}$$

T °C	k del KCl ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )		
	0,01 N	0,1 N	1 N
15	0.001147	0.010480	0.092520
16	0.001173	0.010720	0.094410
18	0.0012205	0.0111667	0.097838
20	0.001278	0.011670	0.102080
22	0.001332	0.012150	0.105940
24	0.001386	0.012640	0.109840
26	0.001441	0.013130	0.113370

La conducibilità **C** viene misurata come reciproco della resistenza che si determina con un ponte di Kohlraush in AC che deriva da una modificazione del ponte di Wheatstone in DC.



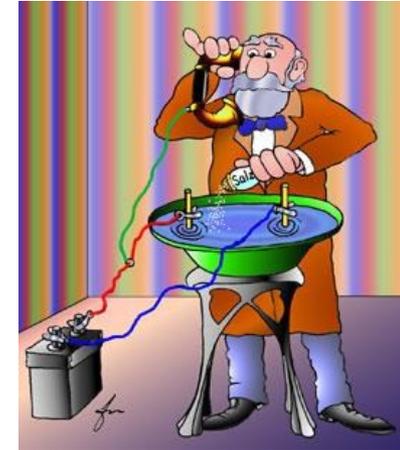
galvanometro  
se  $i = 0$

$$R_x = R_1 \times \frac{R_3}{R_2}$$

in AC

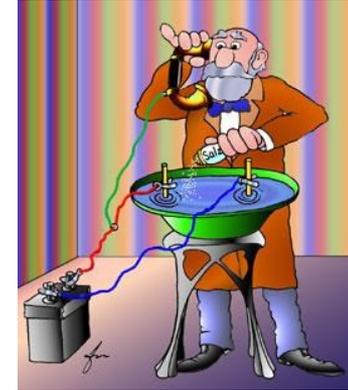
$$Z_x = Z_1 \times \frac{Z_3}{Z_2}$$

Z = impedenza



generatore di AC con frequenza fino a 5000 Hz  
 $R_x$  e  $C_x$  resistenza e capacità predefinite  
 la cella si comporta anche da condensatore

Strumenti più moderni fanno tutto automaticamente: si imposta  $\theta$ , si mette la soluzione nella cella e si legge direttamente sul display la  $k$ .



# CONDUCIBILITÀ MOLARE

Definiz. di Kohlrausch



$\Lambda_M$  = conducibilità di un volume di soluzione posto tra due elettrodi paralleli alla distanza di 1 cm e di superficie tale da contenere tra essi il volume nel quale è presente esattamente 1 mole di elettrolita.

$$\Lambda_M = 1000 \times \frac{k}{c} \quad \frac{k}{c} \text{ ha dimensioni } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$$

se si moltiplica  $\times 1000 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$

$\Lambda_M$  ha dimensioni  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

$\Lambda$  **dovrebbe** togliere la dipendenza della conducibilità  
dalla **concentrazione**

$\Lambda_M$  ha dimensioni  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

conversione: da  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  --->  $\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$   
dividere per  $10^4$ .

## CONDUCIBILITÀ EQUIVALENTE $\Lambda_{eq}$

definizione come sopra ma relativo agli equivalenti

$$\Lambda_{eq} = \frac{1000k}{zC}$$

HCl, NaOH, KCl,...

$$z = 1$$

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>,...

$$z = 2$$

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,...

$$z = 6$$

Si definisce  $\Lambda_{eq}$ , normalizzando  $\Lambda_M$  rispetto alla **concentrazione totale di cariche di un dato segno**, cioè di uno solo dei due. (In una soluzione la concentrazione totale di cariche positive è sempre uguale alla concentrazione totale di cariche negative).

Nel caso in cui la soluzione contenga un solo elettrolita disciolto, la concentrazione totale di cariche di un dato segno coincide con la normalità dell'elettrolita, ovvero con la normalità di ciascuno degli ioni che costituiscono l'elettrolita.

Es. confronto  $\Lambda_M$  e  $\Lambda_{eq}$  per soluzioni 0.01 M di vari elettroliti

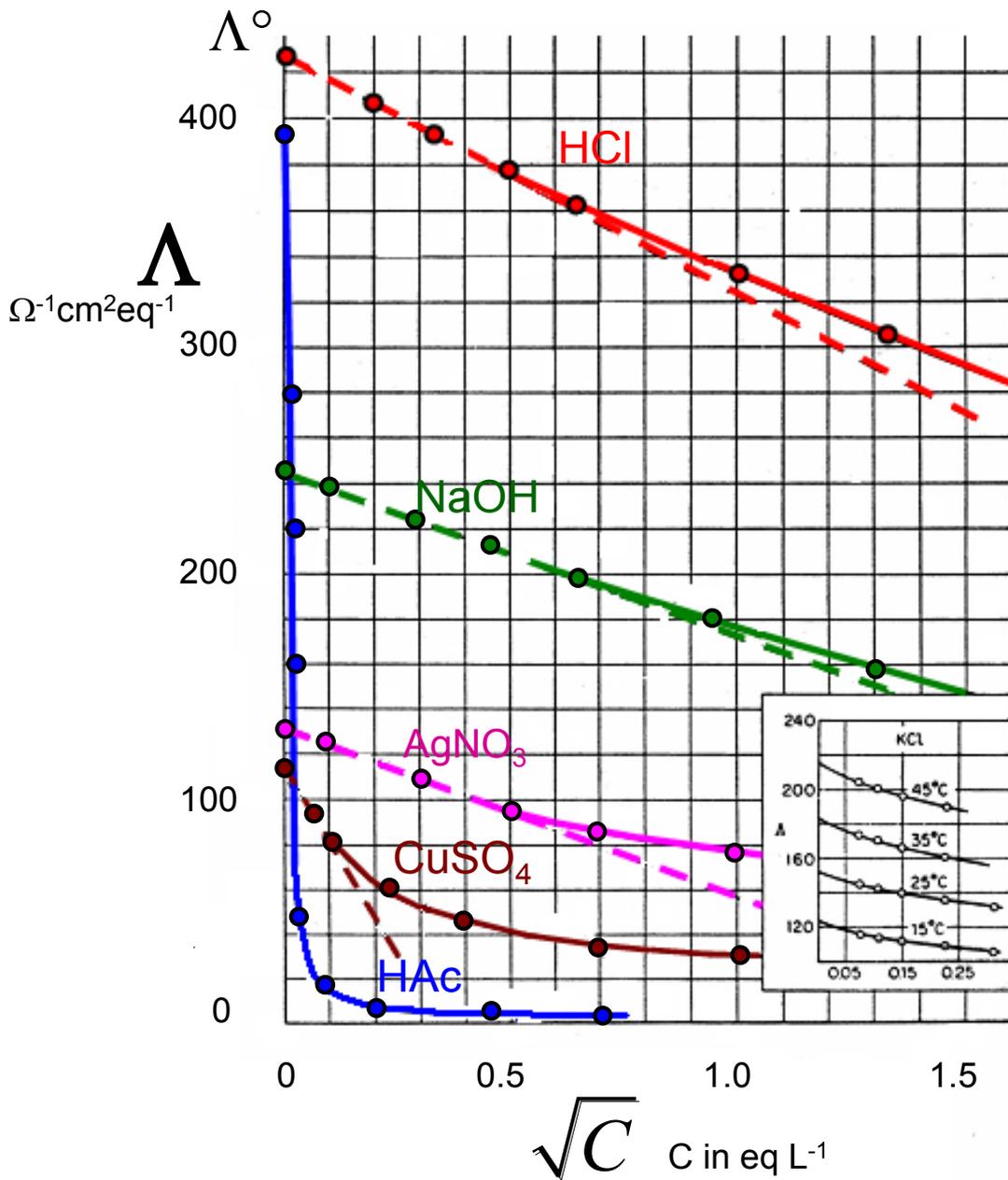
sostanza	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )	$\Lambda_{eq}$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ )
KCl	141.27	<b>141.27</b>
NaCl	118.5	<b>118.5</b>
MgCl <sub>2</sub>	229.2	<b>114.6</b>
BaCl <sub>2</sub>	247.88	<b>123.94</b>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	224.8	<b>112.4</b>
LaCl <sub>3</sub>	365.4	<b>121.8</b>

# Dipendenza di $\Lambda$ dalla concentrazione di elettroliti forti

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

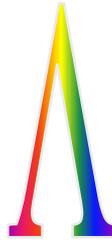


conc. M	HCl	NaOH	KCl
0.0005	422.74	246	147.81
0.001	421.36	245	146.95
0.005	415.80	240	143.55
0.01	412.00	237	141.27
0.02	407.24	233	138.34
0.05	399.09	227	133.37
0.1	391.32	221	128.96



Differenza di comportamento tra elettroliti **forti** e **deboli**

KCl  
a T variabili



1)  $\Lambda$  NON È INDIPENDENTE DALLA CONCENTRAZIONE

2) AUMENTA CON LA DILUIZIONE E TENDE AD UN VALORE LIMITE  $\Lambda^\circ$

3)  $>$  PER COMPOSTI CONTENENTI  $H^+$  E  $OH^-$  A PARITÀ DI CONC

4)  $>$  PER EL. FORTI RISPETTO QUELLI DEBOLI A PARITÀ DI CONC NON TROPPO BASSE

5) DIPENDE LINEARM. CON  $\sqrt{C}$  PER EL. FORTI A CONC. NON TROPPO GRANDI

6) DEVI DALLA LINEARITÀ PER EL. FORTI AD ALTE CONC

7) AUMENTA MOLTO PER EL. DEBOLI DILUITI TANTO CHE PUÒ ESSERE  $>$  PER QUESTI RISPETTO A QUELLI FORTI A PARITÀ DI CONC. SE QUESTI ULTIMI NON CONTENGONO  $H^+$  O  $OH^-$

Si osserva

COMPORTAMENTO NETTAMENTE DIVERSO PER

**ELETTROLITI FORTI** ed

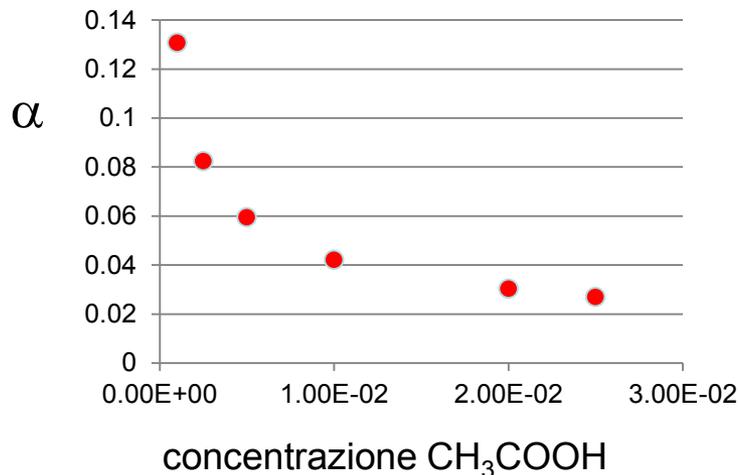
**ELETTROLITI DEBOLI**

Per **elettroliti forti**: tutti i comportamenti sono giustificabili come per la conducibilità specifica

- effetto di rilassamento
- effetto elettroforetico
- effetto della diminuzione della viscosità del solvente all'aumentare della T

Per **elettroliti deboli** all'aumentare della diluizione aumenta il grado di dissociazione  $\alpha$

Diluendo un elettrolita debole, a scapito di una diminuzione della concentrazione di elettrolita indissociato aggiunto, si ottiene un aumento delle specie cariche.



La condizione di diluizione  $\infty$  è uno stato ipotetico irraggiungibile praticamente:

il valore  $\Lambda^\circ$  si ricava dalla **legge empirica** di Kohlrausch (1900) valida solo per elettroliti forti e per soluzioni diluite.

$$\Lambda = \Lambda^\circ - A \sqrt{c}$$

specie	$\Lambda^\circ$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$ )
HCl	426.16
KCl	149.86
KNO <sub>3</sub>	144.96
CH <sub>3</sub> COONa	91.0
NaCl	126.45
NaNO <sub>3</sub>	121.55
NaOH	247.71
NH <sub>4</sub> Cl	149.7
BaCl <sub>2</sub>	139.98

Legge empirica di Kohlrausch è stata successivamente modificata e dimostrata da Onsager che la ricavò dalla legge di Debye-Huckel

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (B \Lambda^\circ + A) \sqrt{\frac{I}{m^\circ}}$$

A = f (effetto elettroforetico)

B = f (effetto del tempo di rilassamento)

sono f(T, cost dielettrica, viscosità del solvente,...)

Conway, Electrochemical data, pag 141

T °C	A	B
0	29.47	0.2198
50	99.28	0.2401

per elettroliti 1:1  
in acqua

In conclusione

la velocità  $v$  degli ioni in soluzione, a parità di campo elettrico, dipende da

- 1) rapporto carica/raggio
- 2) n° molecole di solvente solvatanti
- 3) massa
- 4) forze di interazione ione-ione
- 5) forze di interazione ione-solvente
- 6) viscosità del solvente

in particolare effetti

elettroforetici

asimmetria

Come si determina  $\Lambda^\circ$  per elettroliti forti ?

Come si determina  $\Lambda^\circ$  per elettroliti deboli ?

Il valore di  $\Lambda^\circ$  per **elettroliti forti** si ricava per estrapolazione a diluizione infinita

Gli elettroliti deboli non mostrano tale relazione lineare:  
perché il grado di dissociazione  $\alpha$  aumenta al crescere della diluizione

**13 aprile 1887: lettera di Arrhenius a van't Hoff:**

critica della teoria di Clausius secondo il quale pochi ioni sono dissociati:

a diluizione  $\infty$  tutti gli ioni sono dissociati e

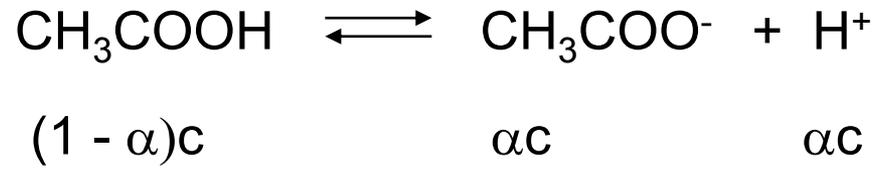
$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda^\circ}$$

(equaz. dimostrata + avanti nel corso)

# Metodo di Kraus e Brady per calcolo di K e $\Lambda_0$

(fatto in laboratorio di chimica fisica)

SI CONSIDERI



$\alpha$  = grado di dissociazione

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}$$



legge della diluizione di Ostwald

$$K = \frac{c\Lambda_c^2}{\Lambda_0^2 \left(1 - \frac{\Lambda_c}{\Lambda^\circ}\right)} = \frac{c\Lambda_c^2}{\Lambda^\circ(\Lambda^\circ - \Lambda_c)} \quad \alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$$

$$\Lambda_c \times c = K \left( \frac{\Lambda^{\circ 2}}{\Lambda_c} - \Lambda_0 \right) \quad \Lambda_c \times c = \frac{1}{\Lambda_c} K \Lambda^{\circ 2} - K \Lambda_0$$

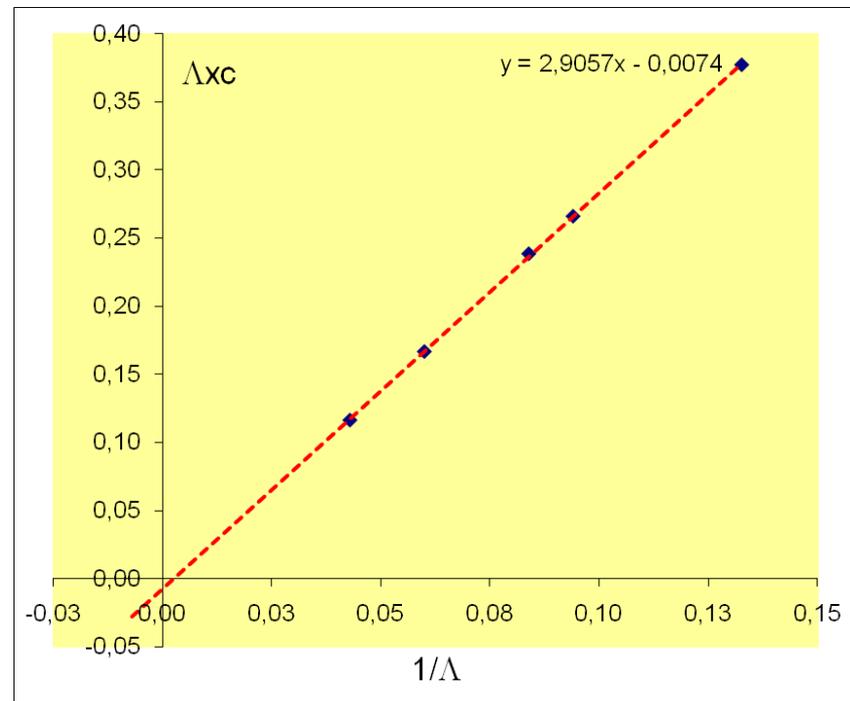
Dal diagramma  $\Lambda_c \times c$  vs  $1/\Lambda_c$  si ottiene una retta

di pendenza  $K\Lambda^{\circ 2}$   
ed intercetta  $-K\Lambda_0$



Si ricavano

$K$  e  $\Lambda^\circ$



## ALTRO METODO di calcolo di $\Lambda^\circ$ per elettroliti deboli

Si usa la legge della **migrazione indipendente degli ioni di Kohlrausch**

Si osserva sperimentalmente che ad esempio:

$$\Lambda^\circ (\text{KCl}) - \Lambda^\circ (\text{NaCl}) = 21.1 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ (\text{KNO}_3) - \Lambda^\circ (\text{NaNO}_3) = 21.1 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ (\text{K}_2\text{SO}_4) - \Lambda^\circ (\text{Na}_2\text{SO}_4) = 21.1 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$$

La differenza costante rappresenta la differenza di contributo a  $\Lambda^\circ$  tra  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ .

$$\Lambda^\circ (\text{KCl}) - \Lambda^\circ (\text{KNO}_3) = \Lambda^\circ (\text{NaCl}) - \Lambda^\circ (\text{NaNO}_3) = 3.7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$$

La differenza costante rappresenta di quanto contribuisce a  $\Lambda^\circ$   $\text{Cl}^-$  rispetto  $\text{NO}_3^-$ .

**ATTENZIONE** le relazioni valgono solo a diluizione infinita

E' impossibile separare gli anioni dai cationi ma è possibile definire e **calcolare** una conducibilità equivalente **individuale** a diluizione infinita  $\lambda^{\circ}_{+}$  e  $\lambda^{\circ}_{-}$ .

Legge della migrazione indipendente degli ioni (Kohlrausch)

$$\Lambda^{\circ} = \lambda^{\circ}_{+} + \lambda^{\circ}_{-}$$

I valori individuali  $\lambda^{\circ}_{+}$  e  $\lambda^{\circ}_{-}$  sono ricavabili dai numeri di trasporto di Hittorf  $t^{\circ}_{+}$  e  $t^{\circ}_{-}$

$$\lambda^{\circ}_{+} = t^{\circ}_{+} \Lambda^{\circ}$$

$$\lambda^{\circ}_{-} = t^{\circ}_{-} \Lambda^{\circ}$$

**$t_i$  sono gli unici parametri ionici individuali misurabili**

Qual è il significato di  $\lambda^{\circ}$  ?

$\lambda^\circ$  eq a 25 °C in H<sub>2</sub>O

Conway, Electrochemical data, pag 145

specie	$\lambda^\circ$	specie	$\lambda^\circ$
H <sup>+</sup>	349.8	OH <sup>-</sup>	197.6
K <sup>+</sup>	73.52	Cl <sup>-</sup>	76.34
Na <sup>+</sup>	50.11	I <sup>-</sup>	76.8
Li <sup>+</sup>	38.69	Br <sup>-</sup>	78.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.4	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40.9
Ag <sup>+</sup>	61.92	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80
Ca <sup>2+</sup>	59.50	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44.5
Mg <sup>2+</sup>	53.08	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.44
Cu <sup>2+</sup>	54	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67.32
La <sup>3+</sup>	69.5	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	101
Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	102.3	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	111
Fe <sup>2+</sup>	54.0	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	69.3

# RIASSUMENDO

Misura di  $\Lambda^\circ$  per **elettroliti forti**

Si preparano soluzioni dell'elettrolita forte a diluizioni sempre più spinte, curando particolarmente la pulizia delle apparecchiature e la purezza dei reattivi e dell'acqua.

Attenzione alla pulizia della vetreria con reattivi che non vengano adsorbiti e poi rilasciati lentamente nel tempo. Ad es. sali di Cr.

Si possono usare recipienti in quarzo che non rilasciano residui.

Si controlla accuratamente T.

Si eliminano le interferenze come la presenza di  $\text{CO}_2$  o  $\text{O}_2$  gorgogliando in soluzione  $\text{N}_2$  o Ar purissimi.

Si misura C,

Si calcola  $\Lambda$

Si controlla la linearità di  $\Lambda$  vs  $\sqrt{c}$

Si estrapola a  $c \rightarrow 0$  e si ottiene  $\Lambda^\circ$

$$\lambda_+^0 = t_+^0 \Lambda^0$$

Si calcola  $\lambda^\circ$

$$\lambda_-^0 = t_-^0 \Lambda^0$$

$\Lambda^\circ$  per **elettroliti deboli** si determina come **somma** o **differenza** delle  $\Lambda^\circ$  di **elettroliti forti** opportunamente scelte.

Oppure si può ricavare  $\Lambda^\circ$  col sistema Kraus Brady

es: determinare  $\Lambda^\circ$  per  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (HAc)

$$\begin{aligned} 1) \Lambda^\circ (\text{HAc}) &= \Lambda^\circ (\text{HCl}) + \Lambda^\circ (\text{NaAc}) - \Lambda^\circ (\text{NaCl}) \\ &= \lambda^\circ (\text{H}^+) + \lambda^\circ (\text{Cl}^-) + \lambda^\circ (\text{Na}^+) + \lambda^\circ (\text{Ac}^-) - [\lambda^\circ (\text{Na}^+) + \lambda^\circ (\text{Cl}^-)] \end{aligned}$$

$$\Lambda^\circ (\text{HAc}) = \lambda^\circ (\text{H}^+) + \lambda^\circ (\text{Ac}^-)$$

È vera teoria di Arrhenius sulla dissociazione totale degli elettroliti forti e parziale per quelli deboli?

**Prove?**

La validità della legge per soluzioni diluite è confermata, per esempio, dai seguenti dati sperimentali a 25 °C per CH<sub>3</sub>COOH

MacInnes, J.Am.Chem.Soc., 54 1429 (1923)

concentraz. M x 10 <sup>3</sup>	$\Lambda$	K equil.
0.028014	210.32	1.752 × 10 <sup>-5</sup>
0.11135	127.71	1.753 "
0.15321	112.02	1.750 "
0.21844	96.466	1.750 "
2.41400	32.208	1.750 "
5.91153	20.956	1.748 "
<b>230.785</b>	<b>3.391</b>	<b>1.633 "</b>

K è costante per un largo intervallo di valori di concentrazione

**K cambia valore a concentrazioni elevate: la legge di Ostwald non vale più**

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}$$

La legge di Ostwald vale solo per elettroliti **deboli e diluiti**.

INFATTI, se si suppone che HCl sia un elettrolita debole e se ne calcola K per la dissociazione, adoperando la definizione di  $\alpha$  secondo Arrhenius e si applica la legge della diluizione di Ostwald, si ottengono valori di K dipendenti dalla concentrazione!!!

esempio per HCl a 25 °C

concentraz.	K equil.
$0.284 \times 10^{-4}$	0.0116
$1.774 \times 10^{-4}$	0.0335
$29.943 \times 10^{-4}$	0.152

## ESERCIZIO

DETERMINAZIONE DELLA  $K_W$   $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$   
PER VIA CONDUTTOMETRICA A  $25^\circ$

Dopo 42 distillazioni,  $k(\text{H}_2\text{O}) = 0.58 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

densità =  $0.997 \text{ g ml}^{-1}$

$\lambda^\circ \text{H}^+ = 349.8 \Omega^{-1} \text{cm}^2$

$\lambda^\circ \text{OH}^- = 198.0 \Omega^{-1} \text{cm}^2$

---

$$\Lambda^\circ = \lambda^\circ \text{H}^+ + \lambda^\circ \text{OH}^-$$

$$\Lambda = k \times 1000 / c$$

concentrazione dell'  $\text{H}_2\text{O} = 1000 \times 0.997 / 18.02 = 55.3 \text{ M}$

per Arrhenius:  $\alpha = \Lambda_c / \Lambda^\circ$

$$\Lambda = 0.58 \times 10^{-7} \times 1000 / 55.3 = 1.05 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^2$$

$$\Lambda^\circ = \lambda^\circ \text{H}^+ + \lambda^\circ \text{OH}^- = 547.8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$$

→  $\alpha = \Lambda / \Lambda^\circ = 1.92 \times 10^{-9}$

$$K_W = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = \alpha^2 c^2$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \alpha c = 1.92 \times 10^{-9} \times 55.3 = 1.06 \times 10^{-7}$$

$$K_W = (1.05 \times 10^{-7})^2 = 1.12 \times 10^{-14}$$