

CONDUCIBILITA' delle soluzioni elettrolitiche

Le soluzioni elettrolitiche hanno la proprietà di permettere il passaggio della corrente per mezzo degli ioni in esse presenti.

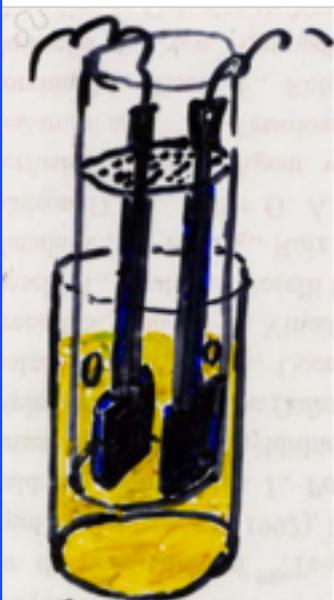
Le soluzioni elettrolitiche sono chiamate conduttori di seconda specie, per differenziarli dai conduttori di prima specie che sono quelli in cui la corrente è trasportata dagli elettroni (metalli, grafite, etc.).

La Conducibilità è quindi una grandezza che indica la capacità delle soluzioni di lasciar passare la corrente elettrica.

Viene definita quindi fisicamente come il reciproco della Resistenza e ha l'unità di misura $1/\text{ohm}$ o ohm^{-1}

$$\text{Conducibilità} = 1/R$$

CELLA CONDUTTOMETRICA



La cella vera e propria è costituita da due lamine di platino platinato protette in modo che solo le superfici affacciate lascino passare corrente. La cella viene immersa in una soluzione a concentrazione nota e viene applicata agli elettrodi una ΔE affinché passi corrente.

Questa cella serve a misurare la resistenza R da cui si ricava poi $X = \text{Conducibilità specifica}$

$$X = K \cdot 1/R$$

Dove K = costante di cella

Ogni cella ha la sua costante che viene misurata sperimentalmente usando una soluzione a conducibilità nota.

CONDUCIBILITA' delle soluzioni elettrolitiche

La resistenza di un conduttore (es. un filo metallico di sezione costante) è indicata dalla II legge di Ohm:

$$R = \rho \cdot l/s$$

Dove ρ = resistenza specifica (ohm x cm)

l = lunghezza del filo (cm)

s = sezione el filo (cm²)

R = resistenza (Ohm)

La conducibilità è espressa in Siemens ovvero Ohm⁻¹

Per le soluzioni si usa il μS (microSiemens) perché i valori sono piccoli.

Se si costruiscono celle in cui $l = 1$ e $s = 1$ si avrà allora

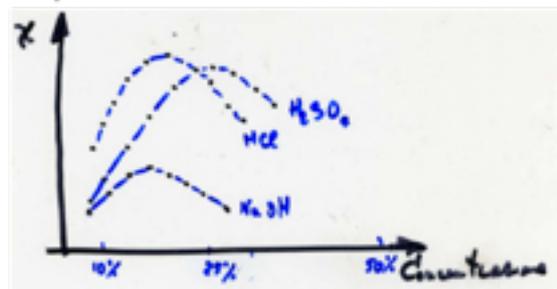
$$1/R = 1/\rho = X \text{ (Conducibilità specifica)}$$

Fattori da cui dipende la Conducibilità specifica

1. Concentrazione degli ioni

Più trasportatori di corrente ci sono più la soluzione conduce.

All'aumentare della concentrazione si arriva però ad un massimo di conducibilità e poi si osserva una diminuzione. La spiegazione è che ad alte concentrazioni ioni di segno opposto interagiscono formando coppie ioniche che riducono il numero di ioni trasportatori attivi.



2. Carica degli ioni

Più un ione è carico, ovvero ha numero di cariche alto più conduce la corrente (ne trasporta di più).

Questo effetto viene contrastato parzialmente dalla maggior solvatazione dello ione che produce l'effetto di una minor mobilità dell'ione stesso.

3. Mobilità degli ioni

Più un ione si muove veloce in soluzione più condurrà la corrente. La mobilità è funzione delle dimensioni dello ione o meglio dello ione idratato.

4. Temperatura

Un aumento di T provoca diminuzione di viscosità e di idratazione ovvero aumento di mobilità

Conducibilità equivalente (Λ)

Per eliminare l'effetto concentrazione nella misura della conducibilità si è introdotta la Conducibilità equivalente (Λ).

La conducibilità equivalente è la conducibilità misurata fra due elettrodi paralleli, distanti 1 cm, e fra i quali è contenuto un volume di soluzione che contiene un equivalente di elettrolita.

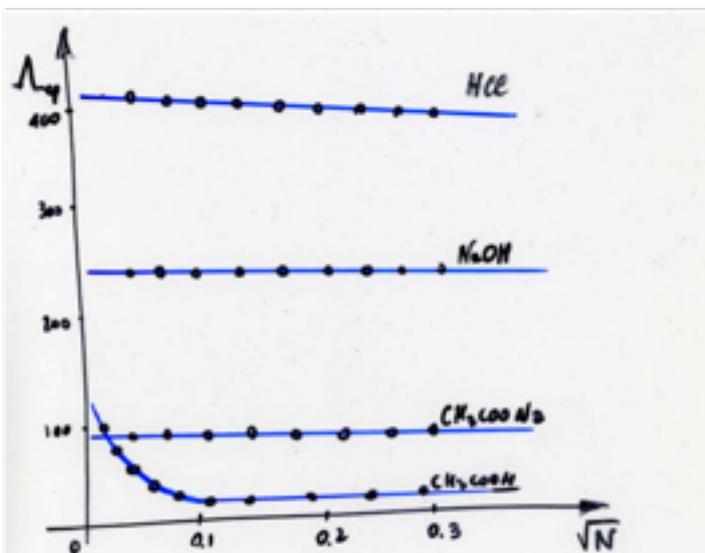
$$\Lambda_{eq} = X V_{eq} \quad \text{dove } V_{eq} = \text{Volume che contiene un equivalente}$$

$$V_{eq} = 1000/N$$

$$\Lambda_{eq} = X \cdot 1000 / N \quad [\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}]$$

Pertanto la conducibilità equivalente permette di valutare le proprietà conduttrici di un elettrolita date da un numero costante di ioni ovvero corrispondente ad una mole di cariche.

Λ_{eq} per Elettroliti forti



Legge di Kohlrausch

per elettroliti forti

$$\Lambda = \Lambda_0 - K\sqrt{N}$$

Se si eseguono misure di Λ_{eq} a varie N o \sqrt{N} si osserva che estrapolando a $N = 0$ si ottiene Λ° ovvero Λ_{eq} a diluizione infinita.

Ciò però vale solo per elettroliti forti ovvero completamente dissociati.

Solo per questi vale la legge di Kohlrausch.

Conducibilità equivalente a diluizione infinita

Per gli elettroliti forti Λ° si ricava per estrapolazione.

Per gli elettroliti deboli Λ° si può determinare conoscendo le λ_0 dei singoli ioni determinate dalla misura delle Λ° quando tali specie sono presenti in elettroliti forti.

Infatti si ha che $\Lambda^\circ = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}$

Che si chiama legge della migrazione indipendente degli ioni e da essa si ha:

$$\lambda_{0+} = \Lambda^\circ t_{0+} \qquad \lambda_{0-} = \Lambda^\circ t_{0-}$$

Dove t_0 sono i numeri di trasporto

I numeri di trasporto si misurano sperimentalmente per elettroliti forti e poi da essi si ricavano le λ_{0+} e le λ_{0-} .

Tabella delle λ_{0+} e λ_{0-} degli ioni più comuni

Cationi	λ_{0+} (s x cm ² x eq ⁻¹)	Anioni	λ_{0-} (s x cm ² x eq ⁻¹)
H ⁺	350	OH ⁻	198.6
K ⁺	73.5	SO ₄ ²⁻	80
NH ₄ ⁺	73.5	I ⁻	76.8
Pb ²⁺	69.5	Cl ⁻	76.4
Ce ³⁺	70.0	ClO ₄ ⁻	74.2
Na ⁺	50.1	NO ₃ ⁻	69.4
Li ⁺	38.7	CH ₃ COO ⁻	40.9
		-	

Ponte di Kolrhausch

F.W.G.Kolrhausch progettò un circuito per bilanciare la resistenza della cella di misura e con quella di una cella a resistenza variabile e quindi ricavare il valore di conducibilità specifica di una soluzione.

Infatti

$$X_x = K \cdot 1/R_x$$

Con K = costante di cella

