

Conduttività delle soluzioni degli elettroliti

Resistenza e conduttanza

La soluzione di un elettrolita costituisce un **conduttore di seconda classe** (o **conduttore a conduzione ionica**), la cui conducibilità dipende dalla temperatura, dalla natura del solvente, dalla concentrazione e dalla natura del soluto, e dall'intensità del campo elettrico applicato.

Se l ed S sono rispettivamente la lunghezza e la sezione di tale conduttore, la sua *resistenza* (R), misurata in *ohm* (Ω), si ricava dall'equazione

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (13.2)$$

dove ρ è la **resistività**, tipica del conduttore. Il reciproco di R è detto *conduttanza* (G); quello di ρ , **conduttanza specifica** (χ).

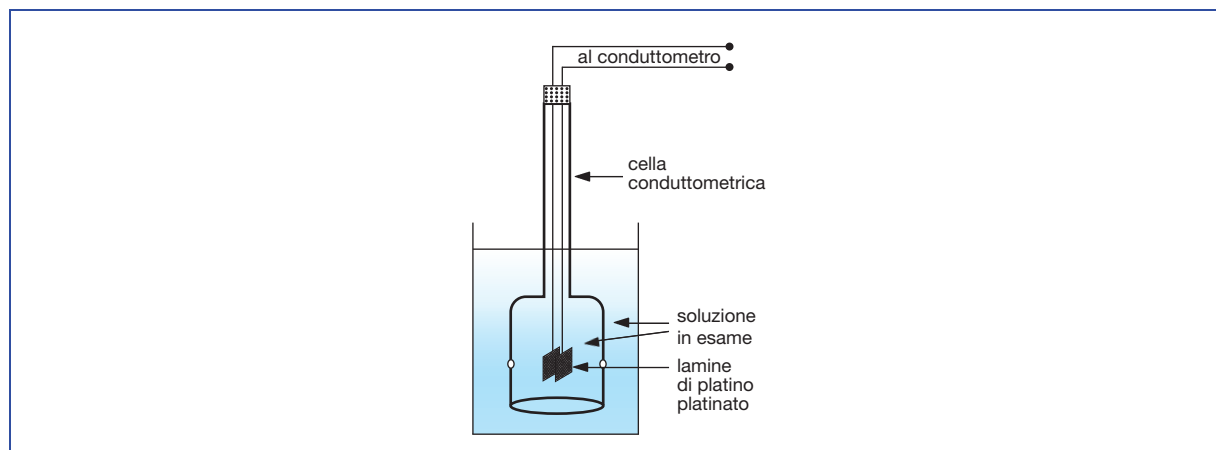


Figura 13.4 Cella conduttometrica per liquidi statici.

Per la misura di queste grandezze si usa un **conduttometro**: l è la distanza fra gli elettrodi (di solito 1 cm) e S la loro superficie (di solito 1 cm²); il rapporto l/S , per ogni apparecchio, risulta costante (con K si indica la **costante della cella**).

Da quanto detto è evidente che

$$G = \chi(S/l) \quad \text{e} \quad \chi = G(l/S)$$

Conduttanza equivalente

Un'altra grandezza importante è la *conduttanza equivalente* (Λ_e), definita come la conduttanza di una soluzione quando fra i due elettrodi è contenuto un equivalente di elettrolita. Tale condizione risulta praticamente impossibile da realizzare; tuttavia, se la cella viene costruita come si è detto, vale la

$$\Lambda_e = \chi V_{\text{eq}} \quad (13.8)$$

$$\Lambda_e = \chi \frac{1000}{C_{\text{eq}}} \quad (13.9)$$

dove V_{eq} è il volume di soluzione che contiene un equivalente di soluto, e C_{eq} la normalità – in modo analogo si potrebbe definire una conduttanza molare (Λ_m).

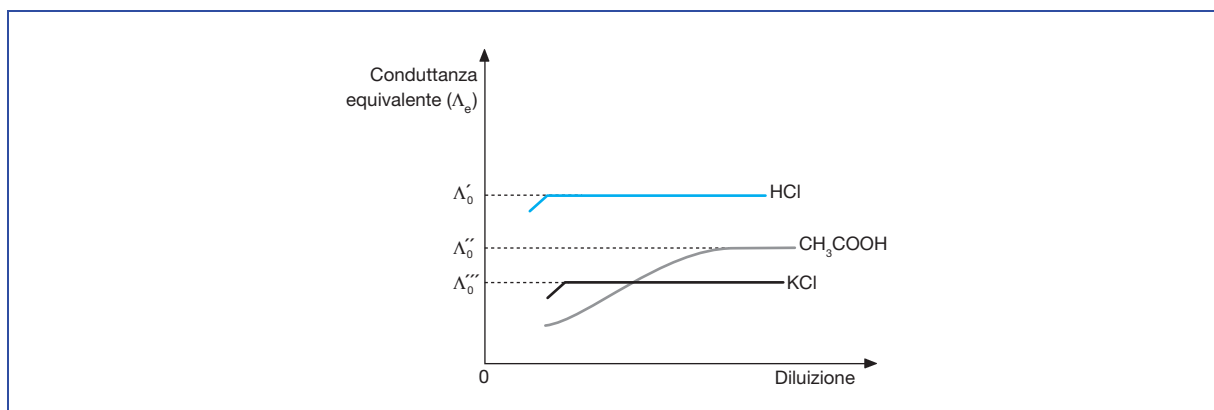


Figura 13.6 Andamento della conduttanza equivalente in funzione della diluizione.

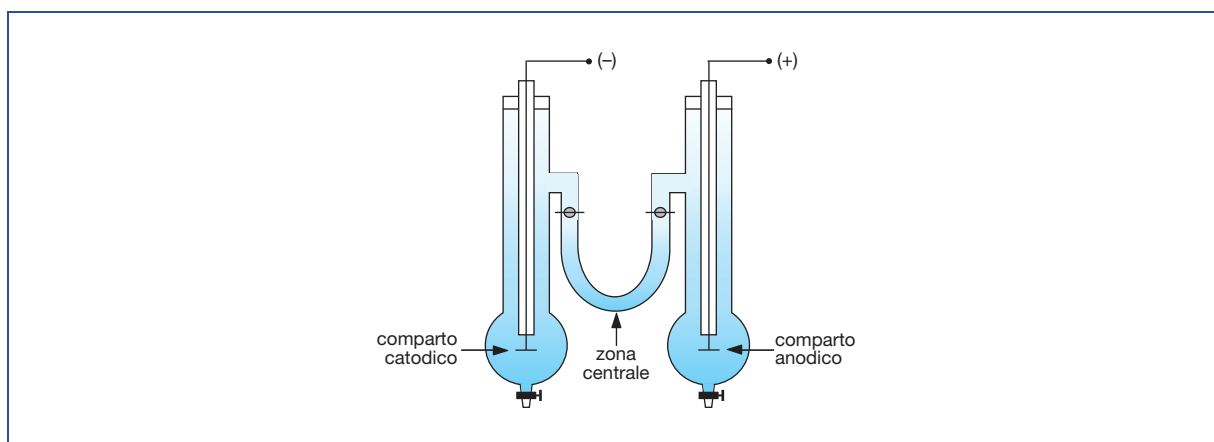


Figura 13.17 Apparecchio di Hittorf.

Λ_e presenta una caratteristica dipendenza dalla diluizione (l'inverso della concentrazione) della soluzione; in particolare, si nota che per ogni elettrolita essa raggiunge un valore massimo che rimane costante oltre un certo valore di diluizione (**conduttanza equivalente limite** o **a diluizione infinita**, indicata con il simbolo Λ_0).

Legge della mobilità indipendente

Friedrich Kohlrausch ne dedusse che Λ_0 fosse data dalla somma delle mobilità a diluizione infinita del catione e dell'anione:

$$\Lambda_0 = l_0^+ + l_0^- \text{ (legge della mobilità indipendente)}$$

dove la mobilità è una grandezza proporzionale alla velocità di migrazione degli ioni.

Numero di trasporto

Sarebbe interessante poter conoscere i valori dei singoli l_0^\pm : ciò può essere realizzato definendo il *numero di trasporto* (t_0^\pm) come la frazione di corrente trasportata dai singoli ioni:

$$t_0^\pm = l_0^\pm / \Lambda_0$$

da cui

$$t_0^+ + t_0^- = 1$$

Il numero di trasporto può essere calcolato in vari modi. Uno di questi utilizza la **cella di Hittorf**: prima la si riempie con la soluzione dell'elettrolita in esame, quindi si chiudono i rubinetti e la si sottopone a una elettrolisi, misurando la corrente fornita; nella zona anodica e nella zona catodica diminuiscono rispettivamente le concentrazioni degli anioni e dei cationi. Si riaprono quindi i rubinetti, si lascia che in ogni comparto si ristabilisca l'elettroneutralità, e vi si determina la concentrazione residua dell'elettrolita mediante due titolazioni.

La *perdita anodica* (P_a) e la *perdita catodica* (P_c), vale a dire la diminuzione della concentrazione dell'elettrolita nelle due rispettive zone, sono inversamente proporzionali alle mobilità degli ioni:

$$P_a/P_c = l_0^+/l_0^- = t_0^+/t_0^-$$

Poiché

$$t_0^+ + t_0^- = 1$$

si può dimostrare che

$$t_0^- = \frac{P_c}{P_a + P_c} \quad (13.19)$$

$$t_0^+ = \frac{P_a}{P_a + P_c} \quad (13.20)$$

Grado di dissociazione

La conduttanza equivalente è anche proporzionale al *grado di dissociazione* (α) di un elettrolita:

$$\Lambda_e = K \alpha$$

Poiché a diluizione infinita qualunque elettrolita è completamente dissociato ($\alpha = 1$), $K = \Lambda_0$ da cui

$$\alpha = \Lambda_e/\Lambda_0$$

Per la dissociazione $AB \rightarrow A^+ + B^-$ di un elettrolita a concentrazione C , si ha

$$\frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = K_c \quad \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = K_c \quad K_c = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C \quad K_c = \frac{\Lambda_e^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda_e)} \times C$$

(legge di Ostwald, valida per soluzioni diluite)

Da Λ_0 si può anche calcolare il prodotto di solubilità.

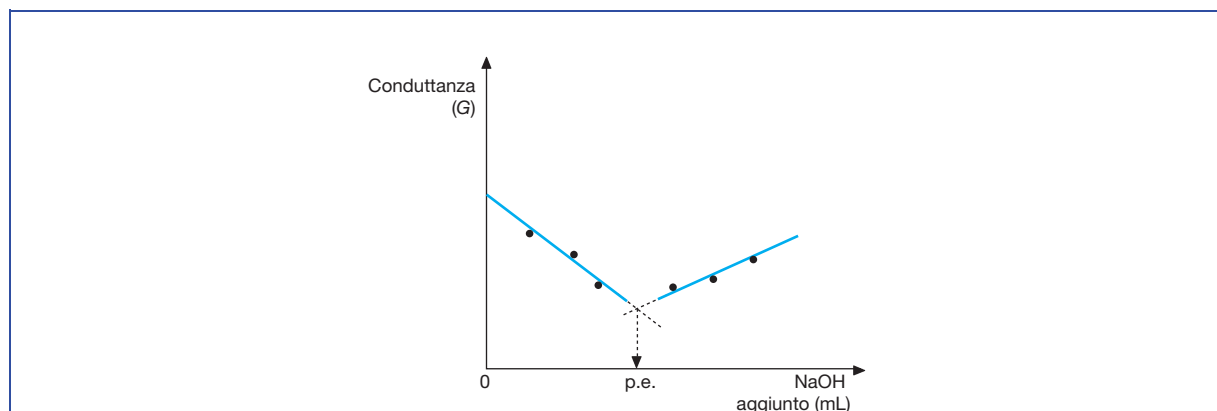


Figura 13.9 Grafico per la titolazione conduttometrica acido forte-base forte.

Titolazioni

La proprietà delle soluzioni elettrolitiche di condurre la corrente elettrica trova utili applicazioni anche nelle titolazioni.

Per esempio, aggiungendo NaOH a HCl, all'inizio H^+ viene progressivamente sostituito da Na^+ (essendo l'acqua pochissimo dissociata) e si verifica una diminuzione della conduttanza. Oltre il punto di equivalenza, la conduttanza torna invece ad aumentare per l'aggiunta di ioni Na^+ e OH^- in eccesso.

Il punto di equivalenza si determina, graficamente, dall'intersezione fra le rette che uniscono i punti relativi alla conduttanza prima e dopo di esso (senza stare molto attenti alle aggiunte quando vi siamo vicino).

Per tutte le altre titolazioni si può operare in modo simile.