

## Conducibilità elettrolitica

Le soluzioni degli elettroliti, analogamente ai conduttori metallici, seguono la legge di Ohm, espressa dalla seguente relazione:

$$I = \frac{E}{R}$$

in cui:

**I** è la corrente in ampere;  
**E** la forza elettromotrice in volt;  
**R** la resistenza del conduttore in Ohm.

La resistenza di un conduttore di sezione  $s$  uniforme è proporzionale alla sua lunghezza  $l$  ed inversamente proporzionale alla sua sezione;  
la resistenza specifica  $\rho$  è la resistenza in Ohm di un cubo di cm 1 di lato.  
Si ha quindi:

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

La conducibilità specifica  $\chi$  è il reciproco di questa quantità e cioè :

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{Rs}$$

La determinazione della conducibilità di un elettrolita, viene eseguita misurando la resistenza di alcune celle speciali, che hanno delle dimensioni note, in cui cioè è stata calcolata la distanza fra gli elettrodi e la loro sezione e di cui il valore caratteristico **C**, (costante della cella) è stato determinato misurando la resistenza della cella quando è stata riempita con una soluzione di **KCl 1N** o **N/10**, o di altro elettrolita di cui sia nota la conducibilità specifica:

$$C = \chi R$$

La conducibilità specifica è funzione del numero di ioni presenti in soluzione, che dipende a sua volta dalla concentrazione; nel caso delle soluzioni si impiega con maggiore utilità il valore di conducibilità equivalente, indicata con il simbolo  $\Lambda$ .

Essa rappresenta la conducibilità di una cella, i cui elettrodi sono posti alla distanza di 1 cm e che hanno dimensioni tali da contenere un peso equivalente di un soluto ad una qualsiasi concentrazione, il numero di cariche fra gli elettrodi è quindi costante, quando l'elettrolita è completamente dissociato.

La conducibilità equivalente non è mai determinata direttamente, ma viene calcolata dal valore della conducibilità specifica conoscendo la **N** (normalità) della soluzione:

$$\Lambda = \frac{1000\chi}{N}$$

## Elettroliti forti e elettroliti deboli

Gli elettroliti, rispetto al loro comportamento in soluzione, si classificano in elettroliti forti ed in elettroliti deboli.

I primi sono in soluzione completamente dissociati e di conseguenza la conducibilità specifica aumenta aumentando la concentrazione del sale in soluzione in quanto aumenta aumentando la concentrazione del sale in soluzione in quanto aumenta il numero di cariche per centimetro cubo.

La conducibilità equivalente che in base alla :

$$\Lambda = \frac{1000\chi}{N}$$

dovrebbe rimanere costante, diminuisce invece leggermente aumentando la concentrazione; con l'aumento della concentrazione diminuisce infatti la mobilità di uno ione in quanto aumentano le forze di attrazione fra ione e ione e tali forze ritardano il suo movimento; di conseguenza si ha un valore di conducibilità a grande diluizione ( $\Lambda^\circ$  = diluizione infinita) che è maggiore di quello che si misura ad una qualunque concentrazione  $C$ , e che si indica con  $\Lambda$ .

La relazione che lega questi valori è:

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

in cui  $A$  è un numero positivo, che dipende dall'elettrolita esaminato.

Gli elettroliti deboli a differenza di quelli forti, sono invece in soluzione parzialmente dissociati; questo vuol dire che si trovano in parte sottoforma di ioni ed in parte sottoforma di molecole indissociate.

Col termine di grado di dissociazione, generalmente indicato con  $\alpha$ , si indica la frazione di mole che è dissociata e cioè il rapporto fra moli dissociate e moli totali.

La conducibilità equivalente di un elettrolita debole varia notevolmente con la concentrazione, in quanto con la diluizione aumenta il numero di ioni per effetto della dissociazione fino a raggiungere un valore massimo a diluizione infinita.

Il valore del grado di dissociazione per un elettrolita debole ad una data concentrazione è appunto data dal rapporto fra la conducibilità equivalente a quella concentrazione e quella a diluizione infinita.

Se ad esempio la conducibilità equivalente di una soluzione di acido formico 0,0109 N è 50,3 mho (= ohm<sup>-1</sup>) e quella limite (a diluizione infinita) dello stesso acido 404,5 mho, il grado di dissociazione dell'elettrolita a questa concentrazione è:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}} = \frac{50,3}{404,5} = 0,12 \text{ e cioè } 12\%$$

Questo risultato indica che l'88% delle molecole di questo acido sono presenti in soluzione come acido indissociato, ed il 12% come acido dissociato in ioni.

Il valore della conducibilità equivalente limite indicata anche come conducibilità a diluizione infinita costituisce una caratteristica assai importante di un elettrolita in quanto è una misura del suo comportamento quando le forze interioniche sono trascurabili; tale valore non è quello dell'acqua pura, poiché, per quanto il soluto sia disciolto in un volume di acqua molto grande, la superficie degli elettrodi della cella risulta corrispondentemente aumentata in modo che la cella contenga sempre un peso equivalente di un elettrolita.

In queste condizioni non si esercita alcuna influenza fra gli ioni presenti in soluzione, ed ogni ione si muove indipendentemente dall'altro ione.

Questo fatto ha portato Kohlrausch a dedurre la legge della migrazione indipendente:

*la conducibilità a diluizione infinita  $\Lambda^{\circ}$ , di un elettrolita può considerarsi come la somma di due valori, uno caratteristico, del catione e l'altro dell'anione.*

$$\Lambda^{\circ} = \lambda^{\circ}_a + \lambda^{\circ}_c$$

La conducibilità equivalente a diluizione infinita del cloruro di sodio è, ad esempio la somma della conducibilità a diluizione infinita dello ione sodio Na<sup>+</sup> e dello ione Cl<sup>-</sup>.

L'utilità pratica di questa legge può ricavarsi dai dati sotto indicati dove sono riportate le conducibilità di coppie di sali di potassio e di sodio contenenti uno ione in comune.

### Legge di Kohlrausch sulla migrazione indipendente

Sale	$\Lambda^\circ$	$\Delta = \Lambda_{Kx} - \Lambda_{Na_x}$ a 25°C	
		C = 0	C = 0,01
KCl	149,86	23,41	22,76
NaCl	126,45		
KI	150,38	23,44	22,94
NaI	126,94		
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	153,50	23,37	20,78
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	130,13		

Si osserva che le differenze fra le conducibilità limite delle varie coppie sono le stesse indipendentemente dalla natura dell'anione presente.

Queste differenze rappresentano la differenza fra le conducibilità limiti degli ioni potassio e degli ioni sodio:

$$\Delta = \Lambda_{Kx} - \Lambda_{Na_x} = \lambda^\circ_{K^+} + \lambda^\circ_{X^-} - \lambda^\circ_{Na^+} - \lambda^\circ_{X^-} = \lambda^\circ_{K^+} - \lambda^\circ_{Na^+}$$

In base alla legge di Kohlrausch è possibile determinare la conducibilità equivalente limite di un elettrolita debole.

Questo valore non può essere ricavato sperimentalmente per estrapolazione, ma è determinato combinando i valori di conducibilità equivalente limite di tre elettroliti forti.

Ad esempio la conducibilità a diluizione infinita dell'acido propionico ( $C_2H_5COOH$ ), non determinabile sperimentalmente, può ricavarsi combinando la conducibilità equivalenti limiti *dell'acido nitrico, del nitrato di potassio e del propionato di potassio*, che sono tutti elettroliti forti e cioè completamente ionizzati; esse sono rispettivamente a  $25^\circ C$ :

***421,2 ; 145,0 ; e 109,3.***

Per calcolare la conducibilità equivalente limite dell'acido propionico si tiene presente che la conducibilità dello ione nitrato  $NO_3^-$  è la stessa sia in  $HNO_3$  che in  $KNO_3$  e che quella dello ione potassio è la stessa sia in  $KNO_3$  che in  $C_2H_5COOK$ , se le soluzioni di questi composti sono sufficientemente diluite.

Si ha di conseguenza:

$$\Lambda_{C_2H_5COOH}^0 = \Lambda_{HNO_3}^0 + \Lambda_{C_2H_5COOK}^0 - \Lambda_{KNO_3}^0 = \lambda_{H^+}^0 + \lambda_{NO_3^-}^0 + \lambda_{K^+}^0 + \lambda_{C_2H_5COO^-}^0 - \lambda_{K^+}^0 - \lambda_{NO_3^-}^0 = \lambda_{H^+}^0 + \lambda_{C_2H_5COO^-}^0 = 421,2 + 109,3 - 145,0 = 385,5$$

Nella tabella sono riportati i valori della conducibilità ioniche equivalenti dei principali anioni e cationi in soluzione acquosa.

Conducibilità ionica equivalente limite in soluzione acquosa a 25°C

Cationi		Anioni	
H <sup>+</sup>	349,8	OH <sup>-</sup>	197,6
Li <sup>+</sup>	38,69	F <sup>-</sup>	55,4
Na <sup>+</sup>	50,11	Cl <sup>-</sup>	76,34
K <sup>+</sup>	73,50	Br <sup>-</sup>	78,14
Rb <sup>+</sup>	77,8	I <sup>-</sup>	76,97
Ca <sup>+</sup>	77,3	CN <sup>-</sup>	82
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,4	CNO <sup>-</sup>	64,6
Ag <sup>+</sup>	61,92	CNS <sup>-</sup>	66
Ti <sup>+</sup>	74,7	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,44
$\frac{1}{2}$ Be <sup>2+</sup>	45	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	52
$\frac{1}{2}$ Mg <sup>2+</sup>	53,06	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	64,4
$\frac{1}{2}$ Ca <sup>2+</sup>	59,50	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67,4
$\frac{1}{2}$ Sr <sup>2+</sup>	59,46	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55,7
$\frac{1}{2}$ Ba <sup>2+</sup>	63,64	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	40,7
$\frac{1}{2}$ Ra <sup>2+</sup>	66,8	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	54,5
$\frac{1}{2}$ Cu <sup>2+</sup>	56,6	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	61
$\frac{1}{2}$ Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	68,6	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5
$\frac{1}{2}$ Hg <sup>2+</sup>	63,6	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	36
$\frac{1}{2}$ Zn <sup>2+</sup>	52,8	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	34
$\frac{1}{2}$ Cd <sup>2+</sup>	54	HS <sup>-</sup>	65
$\frac{1}{2}$ Pb <sup>2+</sup>	70	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	58
$\frac{1}{2}$ Mn <sup>2+</sup>	53,5	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	52
$\frac{1}{2}$ Fe <sup>2+</sup>	53,5	$\frac{1}{2}$ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	69,3
$\frac{1}{2}$ Co <sup>2+</sup>	55	$\frac{1}{2}$ HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	57
$\frac{1}{2}$ Ni <sup>2+</sup>	54	$\frac{1}{2}$ SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	72
$\frac{1}{2}$ Al <sup>3+</sup>	63	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80
$\frac{1}{3}$ Fe <sup>3+</sup>	68	$\frac{1}{2}$ CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	83
$\frac{1}{3}$ Cr <sup>3+</sup>	67	$\frac{1}{2}$ PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	92,8
$\frac{1}{3}$ La <sup>3+</sup>	69,8	$\frac{1}{2}$ CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	83
$\frac{1}{3}$ Sc <sup>3+</sup>	64,7	$\frac{1}{3}$ Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	99,1
$\frac{1}{3}$ Ce <sup>3+</sup>	69,9	$\frac{1}{4}$ Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	111

