

Equazione di Onsager

La differenza tra la conducibilità a diluizione infinita e quella a concentrazione notevole è conseguenza diretta di due forze elettriche, in quanto la viscosità della soluzione è in pratica quasi eguale a quella a diluizione infinita, cioè del solvente.

Sulla base di queste considerazioni Debye e Hückel hanno dedotto una espressione che collega la conducibilità equivalente osservata ad una certa concentrazione con quella a diluizione infinita.

I calcoli sono stati perfezionati da Onsager ed il loro risultato è noto sotto il nome di equazione di Onsager nella forma:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left(\frac{\epsilon x}{300} * \frac{z_+ + z_-}{6\pi\eta} F + \frac{\epsilon^2 x}{6DkT} \Lambda_0 \omega \right)$$

nella quale :

$\epsilon \Rightarrow$ CARICA ELETTRONICA;

$X \Rightarrow$ RAGGI EFFETTIVO DELL'ATMOSFERA IONICA IL CUI VALORE E': $X = \sqrt{\frac{4\pi\epsilon^2 \sum n_i z_i^2}{DkT}}$

$Z_+; Z_- \Rightarrow$ VALENZE NUMERICHE DEGLI IONI;

$\eta \Rightarrow$ VISCOSITÀ DEL MEZZO;

$D \Rightarrow$ COSTANTE DIELETTRICA;

$K \Rightarrow$ COSTANTE DI BOLTZMAN (costante dei gas per molecola);

$F \Rightarrow$ FARADAY;

$T \Rightarrow$ TEMPERATURA ASSOLUTA;

$\omega \Rightarrow$ FATTORE DEFINITO COME SEGUE:

$$\omega = \frac{2qz_+z_-}{1 + \sqrt{q}}$$

in cui:

$$q = \frac{z_+z_-(\lambda_+ + \lambda_-)}{(z_+ + z_-)(z_+\lambda_- + z_-\lambda_+)}$$

dove $\lambda_+; \lambda_-$ indicano le mobilità ioniche

Il primo termine entro la parentesi dell'equazione di Onsager dà la diminuzione di conducibilità dovuta all'effetto elettroforetico ed il secondo termine quella dovuta all'effetto di asimmetria.

Il primo è influenzato dalla viscosità del solvente, mentre il secondo è influenzato dalla sua costante dielettrica.

Si vedrà in seguito come il raggio effettivo χ dell'atmosfera ionica sia legato alla radice quadrata della concentrazione ionica ed alla costante dielettrica del mezzo e dipende inoltre da costanti universali.

Introducendo i valori numerici si ottiene:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{29,15(z_+ + z_-)}{(DT)^{1/2}\eta} + \frac{9,90 * 10^5}{(DT)^{3/2}} \Lambda_0 \omega \right] \sqrt{C(z_+ + z_-)} \quad (1)$$

in cui C è la concentrazione della soluzione in g. equiv. Per litro, *assumendo che l'elettrolita sia totalmente sotto forma di ioni liberi.*

Nel caso semplice di un elettrolita uni-univalente z_+ e z_- sono eguali all'unità e:

$$\omega = 2 - \sqrt{2}$$

da cui:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{82,4}{(DT)^{1/2}\eta} + \frac{8,20 * 10^5}{(DT)^{3/2}} \Lambda_0 \right] \sqrt{c}$$

nella quale è lecito mettere c al posto di C poiché la concentrazione in mole o in g. equiv. è la stessa.

La forma generale dell'equazione su indicata è data da:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{c} \quad \text{oppure} \quad \Lambda_0 - \Lambda = (A + B\Lambda_0)\sqrt{c} \quad (2)$$

in cui A e B sono costanti dipendenti solo dalla temperatura e dal solvente.

I loro valori calcolati a 25°C per l'acqua e gli alcoli metilico ed etilico sono i seguenti:

	A	B
Acqua	60,2	0,229
Alcool metilico	156,1	0,923
Alcool etilico	89,7	1,33

Verifica della equazione di Onsager

La (2) esige che la conducibilità equivalente vari linearmente con la radice quadrata della concentrazione, il che è generalmente in accordo con l'esperienza per soluzioni diluite in solventi di costante dielettrica maggiore 20 circa.

La presenza del termine sotto radice è semplicemente dell'applicazione della legge di Coulomb per valutare le forze interioniche dell'atmosfera ionica e perciò il fatto che la (1) e la (2) abbiano una forma corretta dice poco a sostegno della teoria .

La vera prova consiste nel confronto tra la pendenza della retta che dà la variazione di Λ in funzione di \sqrt{c} con la pendenza di quella calcolata dei valori di A e B.

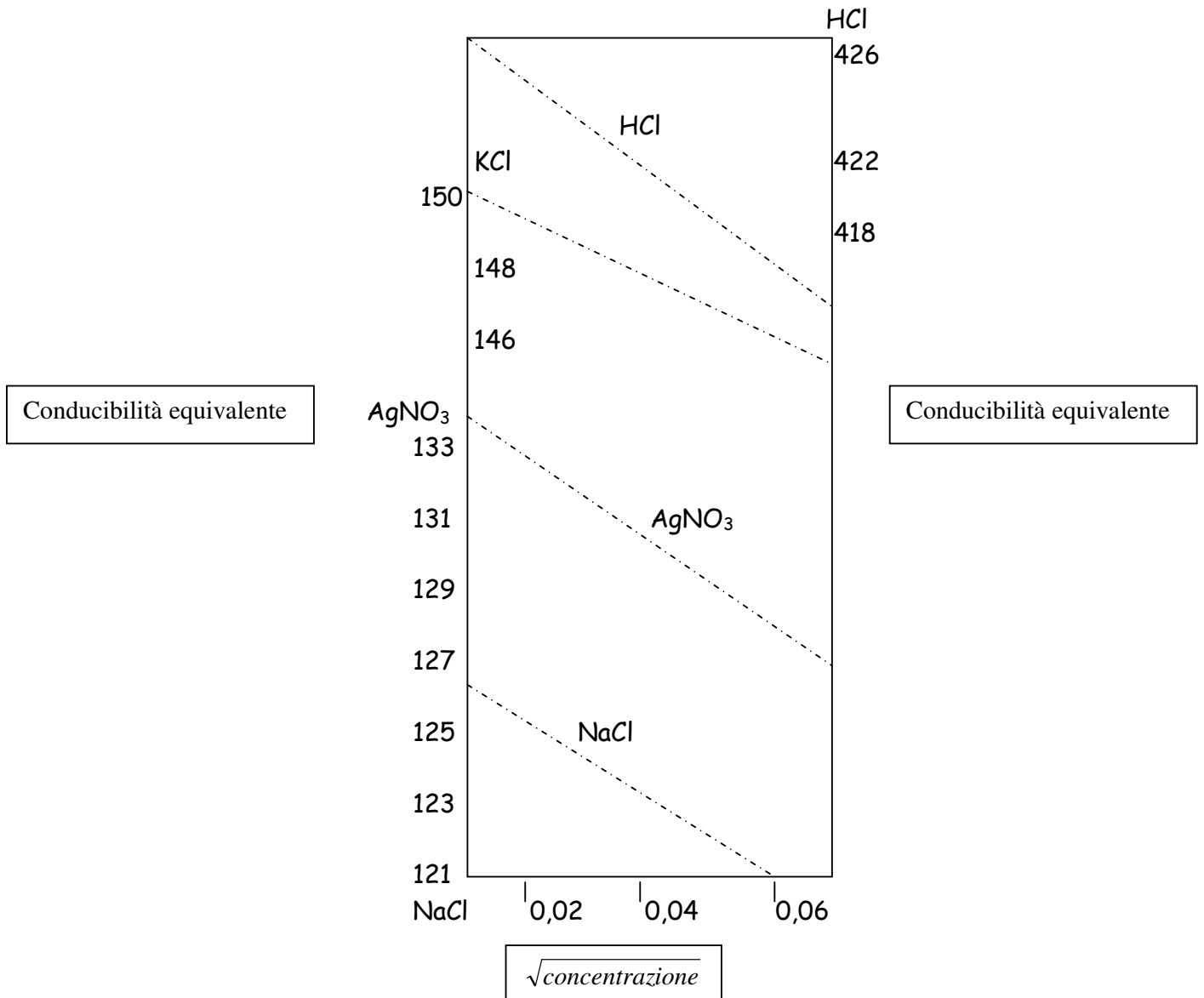
In acqua ed alcool metilico molti sali semplici, specialmente alogenuri alcalini, danno pendenza in eccellente accordo con la (2) ed anche quando si notano differenze, queste sono piccole, specialmente in soluzioni diluite.

La figura sotto riportata dà per es. il diagramma della conducibilità di equivalenti di alcuni elettroliti forti a 25°C, mentre la linea tratteggiata ne indica la pendenza teorica secondo l'equazione di Onsager.

Un accordo abbastanza soddisfacente è stato ottenuto anche per alcuni sali sciolti in alcool etilico ed in solventi non ossidrilici, per es. nitrili, nitroderivati e chetoni, mentre per altri sistemi sono state osservate deviazioni maggiori.

Il fatto che in molti casi la (2) rappresenti quasi esattamente l'andamento della conducibilità con la concentrazione in soluzioni diluite è un argomento molto forte a sostegno della teoria dell'attrazione interionica, basata sull'ipotesi della ionizzazione e dissociazione complete degli elettroliti forti.

Prova dell'equazione di Onsager



Alcuni sali, per es. cloruri di sodio e di potassio, danno risultati in eccellente accordo con l'equazione di Onsager a bassa concentrazione, mentre a concentrazioni notevoli le conducibilità misurate sono un po' maggiori di quelle calcolate.

Probabilmente tali discrepanze sono dovute all'aver trascurato alcuni termini, come per es. la dimensione degli ioni e l'interdipendenza tra i vari effetti ritardanti nello sviluppo di Debye e Hückel e quindi non rappresentano una obiezione alla teoria.