

# Conduttanza molare di soluzioni elettrolitiche: le acque minerali § Parte I. *Relazioni chimico-fisiche fondamentali nello studio della conduttanza molare di soluzioni elettrolitiche*

Franco Calascibetta, Giuliano Moretti\*

Dipartimento di Chimica Sapienza Università di Roma Piazzale A. Moro 5 00185 Roma

\*giuliano.moretti@uniroma.it

## Summary

*Ionophore or ionogen electrolytes dissolved in water are responsible of the electrical conductivity of the solutions. These solutions are characterized by the molar conductivity of the electrolyte, calculated from the specific conductivity. According to the International System of units (SI) the old concepts of equivalent conductivity and electrolyte equivalent mass have to be replaced by the molar conductivity and the molar mass. This is accounted for in the present first part of our work in which the fundamental physico-chemical quantities related to electrolytic conductivity are also presented. In two appendices are presented applications related to the relationship between molar conductivity and the degree of dissociation concept: the Ostwald's dilution law and the calculation of the water ionization constant,  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ .*

## Riassunto

*Elettroliti ionofori o ionogeni disciolti in acqua sono responsabili della conducibilità elettrica delle soluzioni. Tali soluzioni sono caratterizzate dalla conduttanza molare dell'elettrolita calcolata dalla conduttanza specifica. Secondo con il Sistema Internazionale di unità di misura (SI) i vecchi concetti di conduttanza equivalente e di massa equivalente dell'elettrolita devono essere sostituiti dalla conduttanza molare e dalla massa molare. Questo viene esposto nella prima parte del nostro lavoro insieme alle quantità chimico-fisiche importanti nello studio delle soluzioni elettrolitiche. In due appendici vengono presentate applicazioni della correlazione tra la conduttanza molare ed il concetto di grado di dissociazione: la legge della diluizione di Ostwald ed il calcolo della costante di ionizzazione dell'acqua,  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ .*

## 1. Introduzione

Nei manuali di Chimica generale [vedi ad esempio Rif.1] e di Chimica fisica [vedi ad esempio Rif.2 e Rif.3] lo studio della conduttanza di soluzioni elettrolitiche prevede l'uso del concetto di conduttanza equivalente e di formule in cui la concentrazione del soluto è espressa in normalità (N), cioè dal numero di equivalenti di elettrolita per litro di soluzione. L'argomento è importante in un corso di Chimica generale ed inorganica in quanto permette di caratterizzare il comportamento degli elettroliti, con speciale riferimento al calcolo delle costanti di equilibrio di acidi e basi deboli ed alle proprietà colligative delle soluzioni. Al livello di un corso di Chimica generale, particolarmente chiara e completa risulta la trattazione fatta nel capitolo "Soluzioni di elettroliti: loro proprietà" del classico manuale "Fondamenti di Chimica" di P. Silvestroni [1].

Uno degli obiettivi di questo primo contributo è quello di riportare le formule della conduttanza delle soluzioni di elettroliti su base molare. Ciò è importante per due motivi:

- 1) il Sistema Internazionale di unità di misura (SI) prevede l'uso della grandezza fondamentale *mole* per definire la quantità di sostanza e per esprimere la concentrazione di una soluzione con le grandezze derivate *molarità* (moli per litro di soluzione), *molalità* (moli per chilogrammo di solvente puro) e *frazione molare* (rapporto tra le moli di soluto e il numero di moli totali di soluto e solvente);
- 2) il concetto di equivalente è superato dal concetto di mole in quanto *la massa equivalente di una sostanza dipende dal tipo di reazione a cui essa partecipa, ed inoltre il vantaggio di non scrivere la reazione chimica quando se ne devono considerare gli aspetti quantitativi ( come prevede il concetto di equivalenza) è contro ogni ragionevole approccio alla didattica chimica.*

Introdurre in un manuale di chimica il concetto di equivalente chimico può essere giustificato solo se si vuole riportare la storia delle idee secondo cui si è sviluppata la *Chimica classica*. Riteniamo, in ogni caso, didatticamente più utile

§ Contributo presentato alla VII Conferenza Nazionale sull'Insegnamento della Chimica, Divisione di Didattica Chimica – SCI, Terracina (LT) 25-28 novembre 2010.

riportare le idee fondamentali della Chimica classica in un'appendice scritta espressamente per questo scopo, senza complicare il percorso cognitivo dello studente. E' evidente che lo studente potrà apprezzare il discorso storico solo dopo aver raggiunto una ragionevole padronanza dell'argomento scientifico di cui si vuole presentare la storia.

In un seguente contributo illustreremo come molti argomenti di Chimica generale ed inorganica si possono presentare partendo dalla caratterizzazione del liquido più prezioso per tutti gli esseri viventi: le soluzioni acquose. La teoria della dissociazione elettrolitica di Arrhenius si verifica facilmente, come dimostreremo nella seconda parte del lavoro, elaborando i dati disponibili sulle etichette che descrivono le caratteristiche principali delle acque minerali in commercio. In questo contesto ricordiamo che l'argomento "acqua" è uno dei temi selezionati per celebrare l'anno internazionale della chimica ([www.chemistry2011.org](http://www.chemistry2011.org)) e che esso è stato ampiamente trattato nel Journal of Chemical Education [4], una delle riviste più importanti dedicate alla didattica chimica.

## 2. Conduttanza delle soluzioni di elettroliti

Sviluppiamo il nostro argomento secondo le linee guida di testi di Chimica generale [1] e di Chimica fisica [2,3]. Introduciamo l'equilibrio generale di dissociazione di un elettrolita debole



e riportiamo di seguito la definizione di grandezze che caratterizzano l'equilibrio :

$c_0$  = moli di elettrolita per litro di soluzione (molarità, mol L<sup>-1</sup>);

$\alpha$  = grado di dissociazione dell'elettrolita ( $\alpha$  = moli dissociate/moli iniziali);

$z_-$  = moli di carica negativa per mole di anione (in valore assoluto);

$z_+$  = moli di carica positiva per mole di catione;

$v_+$  = moli di cationi per mole di elettrolita che si dissocia;

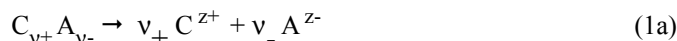
$v_-$  = moli di anioni per mole di elettrolita che si dissocia;

$v = v_+ + v_-$  = moli di ioni prodotti per mole di elettrolita che si dissocia;

$c_- = v_- c_0 \alpha / 1000$  = moli di anioni per millilitro di soluzione (mol cm<sup>-3</sup>);

$c_+ = v_+ c_0 \alpha / 1000$  = moli di cationi per millilitro di soluzione (mol cm<sup>-3</sup>).

Nel caso di un elettrolita forte, essendo questo completamente dissociato, possiamo scrivere



Cioè si ammette  $\alpha \rightarrow 1$ , una condizione valida con ottima approssimazione per soluzioni diluite ( $c_0 < 10^{-3}$  M), risultando in soluzioni concentrate  $\alpha < 1$  per effetto delle interazioni elettrostatiche fra ioni [1].

Consideriamo una corrente elettrica  $I$  (coulomb/secondo, C s<sup>-1</sup>) che attraversa la soluzione di elettroliti compresa tra due elettrodi, di superficie  $S$  (cm<sup>2</sup>), separati dalla distanza  $\ell$  (cm), tra cui esiste una differenza di potenziale  $V$  (volt, V). Cationi ed anioni trasportano la corrente elettrica esprimibile dalla seguente equazione

$$I = (z_+ c_+ v_+ + z_- c_- v_-) S F \quad (2)$$

con

$F = 96485$  C mol<sup>-1</sup> = quantità di carica in coulomb per mole di carica elementare;

$v_+$  = velocità con cui si muove il *catione* (cm s<sup>-1</sup>) verso il *catodo* (-) sotto l'influenza del campo elettrico  $E$ ;

$v_-$  = velocità con cui si muove l'*anione* (cm s<sup>-1</sup>) verso l'*anodo* (+) sotto l'influenza del campo elettrico  $E$ .

Si noti che il campo elettrico deve essere alternato, con cambiamento della polarità degli elettrodi per tempi dell'ordine del millisecondo. Il cambiamento continuo della direzione della corrente fa sì che i fenomeni di polarizzazione degli elettrodi, a causa del processo di elettrolisi, siano annullati.

La velocità dello ione è proporzionale all'intensità del campo elettrico

$$v_+ = u_+ E \quad (3)$$

$$v_- = u_- E \quad (3a)$$

dove

$E = V / \ell$  = intensità del campo elettrico (V cm<sup>-1</sup>);

$u_+$  = mobilità del catione (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> V<sup>-1</sup>);

## Conduttanza molare di soluzioni elettrolitiche: le acque minerali Parte I.

$u_-$  = mobilità dell'anione ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ ).

Sostituendo nell'Eq.2 le velocità ioniche con le mobilità ioniche otteniamo

$$I = (z_+ c_+ u_+ + z_- c_- u_-) E S F \quad (4)$$

Consideriamo le due leggi di Ohm

$$I = V / R \quad (5)$$

$$R = \rho \ell / S \quad (5a)$$

dove

$R$  = resistenza elettrica della soluzione dell'elettrolita ( $\Omega$ );

$\rho$  = resistenza specifica della soluzione dell'elettrolita ( $\Omega \text{ cm}$ ).

Osserviamo che la prima legge (Eq.5) è applicabile alle soluzioni elettrolitiche solo in assenza di polarizzazione degli elettrodi, cioè in presenza di un campo elettrico alternato. Possiamo riscrivere l'Eq.4 in funzione della resistenza elettrica utilizzando le Eq. 5 e 5a

$$R^{-1} = (S / \ell) (z_+ c_+ u_+ + z_- c_- u_-) F \quad (6)$$

Definiamo quindi la conduttanza specifica della soluzione  $\kappa$  ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), cioè la conduttanza di un volume di soluzione di elettrolita pari a  $1 \text{ cm}^3$  (volume compreso tra gli elettrodi con superficie  $S = 1 \text{ cm}^2$  separati dalla distanza  $\ell = 1 \text{ cm}$ ):

$$\kappa = \rho^{-1} = R^{-1} \ell / S = (z_+ c_+ u_+ + z_- c_- u_-) F \quad (6a)$$

Utilizzando la relazione generale di elettroneutralità

$$z_- c_- = z_+ c_+ = z_- v_- c_0 \alpha / 1000 = z_+ v_+ c_0 \alpha / 1000 \quad (7)$$

e considerando che  $z_- v_- = z_+ v_+$  otteniamo

$$\kappa = (c_0 / 1000) \alpha z_+ v_+ F (u_+ + u_-) \quad (8)$$

Dalla conduttanza specifica, definiamo la *conduttanza molare* ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )

$$\Lambda = \kappa 1000 / c_0 \quad (9)$$

$$\Lambda = \alpha F z_+ v_+ (u_+ + u_-) \quad (9a)$$

$$\Lambda = \alpha F z_+ v_+ + \alpha F z_- v_- \quad (9b)$$

La conduttanza molare rappresenta la conduttanza di una mole di elettrolita. Si noti che :

$\alpha F z_+ v_+ \equiv (C \text{ di carica } (+) / \text{mol elettrolita}) \equiv \alpha F v_- z_- \equiv (C \text{ di carica } (-) / \text{mol elettrolita}) \equiv (C / \text{mol carica})(\text{mol carica} / \text{mol ione})(\text{mol ione} / \text{mol elettrolita})$ .

Per gli elettroliti deboli il grado di dissociazione ( $\alpha$ ) rende conto della frazione di elettrolita effettivamente in forma ionica, le mobilità ioniche rendono conto del contributo effettivo di uno ione al trasporto della corrente elettrica nella soluzione.

### 3. Conduttanza molare dei singoli ioni

Considerando l'Eq.9b si è portati a definire la *conduttanza ionica per mole di catione* e la *conduttanza ionica per mole di anione* secondo le seguenti equazioni

$$\lambda_+ = F z_+ u_+ \quad (10)$$

$$\lambda_- = F z_- u_- \quad (10a)$$

dove

$z_+$  = moli di carica positiva per mole di catione;

$z_-$  = moli di carica negativa per mole di anione.

La conduttanza molare dell'elettrolita può quindi essere espressa in funzione delle conduttanze molari ioniche

$$\Lambda = \alpha (v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-) \quad (11)$$

La conduttanza molare è funzione della natura del solvente, della natura dell'elettrolita, della sua concentrazione e della temperatura.

Per gli *elettroliti forti* la funzione  $\Lambda = f(c_0)$  è stata stabilita empiricamente da Kohlrausch e giustificata teoricamente da Debye, Hückel e Onsager [2,3]:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1 \Lambda^0 + B_2) \sqrt{c_0} \quad (12)$$

Il valore di  $\Lambda^0$ , la conduttanza molare ionica a diluizione infinita, si ottiene per estrapolazione dall'intercetta della retta descritta dall'Eq.12 sull'asse delle ordinate per  $c_0 \rightarrow 0$  ( $B_1$  e  $B_2$  sono costanti che dipendono dalla temperatura, dalla costante dielettrica e dalla viscosità del solvente).

Gli elettroliti deboli non seguono la relazione di Kohlrausch ed il valore di  $\Lambda^0$  non può essere ottenuto sperimentalmente. Per tali elettroliti, come per gli elettroliti forti, per  $c_0 \rightarrow 0$  si ha che  $\alpha \rightarrow 1$  (se per la costante di dissociazione dell'elettrolita debole vale la relazione  $K \gg 10^{-7}$ , come dimostrato nell'Appendice 1).

Il valore di  $\Lambda^0$  per gli elettroliti deboli si ottiene dall'Eq.11 al limite per  $c_0 \rightarrow 0$  e  $\alpha \rightarrow 1$ :

$$\Lambda^0 = v_+ \lambda_+^0 + v_- \lambda_-^0 \quad (13)$$

L'Eq.13 è nota come legge di Kohlrausch sull'indipendente migrazione degli ioni [2,3]. Appare evidente che se si conoscono i valori  $\lambda_+^0$  e  $\lambda_-^0$  è possibile ottenere i valori di  $\Lambda^0$  anche per gli elettroliti deboli. La legge sull'indipendente migrazione degli ioni viene facilmente verificata misurando  $\Lambda^0$  per soluzioni di elettroliti forti aventi ioni in comune. Ad esempio differenze tra i valori di  $\Lambda^0$  ottenuti per soluzioni acquose di NaCl e KCl e di NaNO<sub>3</sub> e KNO<sub>3</sub> sono costanti rappresentando, in accordo con l'Eq.13, la quantità  $(\Lambda_{\text{NaCl}}^0 - \Lambda_{\text{KCl}}^0) = (\Lambda_{\text{NaNO}_3}^0 - \Lambda_{\text{KNO}_3}^0) = (\lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{K}^+}^0)$ .

Per ottenere i valori di  $\lambda_+^0$  e  $\lambda_-^0$  da misure di  $\Lambda^0$  di elettroliti forti definiamo i numeri di trasporto per il catione ( $t_+$ ) e per l'anione ( $t_-$ ), intendendo con tali quantità la frazione della carica elettrica totale trasportata nella soluzione dal catione e dall'anione (Eq.11 e Eq.11a):

$$t_+ = v_+ \lambda_+ / \Lambda = F v_+ z_+ u_+ / \Lambda \quad (14)$$

$$t_- = v_- \lambda_- / \Lambda = F v_- z_- u_- / \Lambda \quad (14a)$$

Da tali equazioni si deducono facilmente queste altre due equazioni

$$t_+ + t_- = 1 \quad (14b)$$

$$t_+ / t_- = u_+ / u_- \quad (14c)$$

Al limite per  $c_0 \rightarrow 0$ , otteniamo i numeri di trasporto a diluizione infinita

$$t_+^0 = v_+ \lambda_+^0 / \Lambda^0 \quad (15)$$

$$t_-^0 = v_- \lambda_-^0 / \Lambda^0 \quad (15a)$$

Sperimentalmente si ottengono i valori di  $\Lambda^0$ ,  $t_+^0$  e  $t_-^0$  da cui si calcolano le grandezze  $\lambda_+^0$  e  $\lambda_-^0$  per mezzo delle equazioni 15 e 15a. Una selezione di conduttanze ioniche molari a diluizione infinita è riportata in Tab.1 [2, 3, 5].

## Conduttanza molare di soluzioni elettrolitiche: le acque minerali Parte I.

**Tab.1** Conduttanze ioniche molari a diluizione infinita in acqua a 25°C. Le conduttanze ioniche equivalenti ottenute dai riferimenti [2,3,5] sono state trasformate in conduttanze ioniche molari secondo le Eq.9 e 13.

Catione	$\lambda_+^0 / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Anione	$\lambda_-^0 / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
H3O+	349.65	OH <sup>-</sup>	198
Li <sup>+</sup>	38.66	F <sup>-</sup>	55.5
Na <sup>+</sup>	50.08	Cl <sup>-</sup>	76.31
K <sup>+</sup>	73.48	Br <sup>-</sup>	78.1
Rb <sup>+</sup>	77.8	I <sup>-</sup>	76.8
Cs <sup>+</sup>	77.2	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.44
Ag <sup>+</sup>	61.9	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	45.5
Tl <sup>+</sup>	74.7	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	138.6
Mg <sup>2+</sup>	106.0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	160.0
Ca <sup>2+</sup>	118.94	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67.32
Sr <sup>2+</sup>	118.8	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	209.7
Ba <sup>2+</sup>	127.2		
Cu <sup>2+</sup>	113.2		
Zn <sup>2+</sup>	116.4		
Fe <sup>2+</sup>	108		
Mn <sup>2+</sup>	107.0		
La <sup>3+</sup>	139.4		

In prima approssimazione si assume che le mobilità ioniche in soluzioni diluite siano indipendenti dalla concentrazione, come suggerito da Kohlrausch, cioè vale l'equazione

$$\Lambda^0 \approx (v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-) \quad (16)$$

la quale permette di ottenere insieme all'Eq.11, per una data concentrazione, il grado di dissociazione di un elettrolita debole dalla misura della sua conduttanza molare:

$$\alpha = \Lambda / \Lambda^0 \quad (17)$$

Nell'Appendice 2 si riporta un'applicazione dell'Eq.17 per il calcolo della costante di ionizzazione dell'acqua e si discute la ragione dell'elevata conduttanza ionica molare del catione idrossonio e dell'anione idrossido in soluzioni acquose, come risulta dai dati riportati in Tab.1.

Concludiamo questo paragrafo ricordando che Kohlrausch enunciò le legge sull'indipendente migrazione degli ioni attraverso l'applicazione delle Eq. 14 e 14a. Considerando due soluzioni elettrolitiche molto diluite, contenenti un ugual numero di ioni ed uno ione in comune, ad esempio soluzioni acquose di NaCl e KCl di uguale concentrazione, possiamo scrivere

$$t_{+(Na^+)} = \lambda_{+(Na^+)} / \Lambda_{NaCl} \quad (14d)$$

$$t_{-(Cl^-) NaCl} = \lambda_{-(Cl^-)} / \Lambda_{NaCl} \quad (14e)$$

$$t_{+(K^+)} = \lambda_{+(K^+)} / \Lambda_{KCl} \quad (14f)$$

$$t_{-(Cl^-) KCl} = \lambda_{-(Cl^-)} / \Lambda_{KCl} \quad (14g)$$

In soluzioni molto diluite la conduttanza molare degli ioni è costante, essendo influenzata solo dalle molecole di solvente. Si ottiene la seguente uguaglianza

$$t_{-(Cl^-)} \Lambda_{KCl} = t_{-(Cl^-)} \Lambda_{NaCl} \quad (14h)$$

verificata sperimentalmente da Kohlrausch.

#### 4. Soluzioni contenenti più elettroliti disciolti in acqua: il caso delle acque minerali

La corrente elettrica trasportata da cationi e anioni, nel caso di soluzioni contenenti più elettroliti disciolti, si esprime secondo la seguente espressione

$$I = \sum_j (z_{+j} c_{+j} u_{+j} + z_{-j} c_{-j} u_{-j}) E S F \quad (18)$$

La sommatoria è estesa a tutti gli elettroliti: per ogni elettrolita j-esimo si liberano nella soluzione cationi ed anioni, in accordo con l'Eq.1, ogni ione caratterizzato dal proprio valore di carica elettrica, mobilità e concentrazione.

Considerando che ogni elettrolita contribuisce alla conduttanza specifica secondo l'Eq.8, possiamo scrivere

$$\kappa = \sum_j (c_{0j} / 1000) \alpha_j (v_{+j} z_{+j} F u_{+j} + v_{-j} z_{-j} F u_{-j}) \quad (19)$$

Nel caso di un'acqua minerale la conduttanza specifica della soluzione è funzione di tutte le specie ioniche presenti. Essa può essere descritta per mezzo di due sommatorie, una per i cationi ed una per gli anioni. Si noti che nella seguente equazione le concentrazioni ioniche  $c_{+k}$  e  $c_{-k}$  vengono espresse in millimoli per litro di soluzione e la conduttanza specifica in  $\mu S \text{ cm}^{-1}$

$$\kappa = \sum_k \lambda_{+k} c_{+k} + \sum_k \lambda_{-k} c_{-k} \quad (20)$$

Per la condizione di elettroneutralità della soluzione elettrolitica si deve sempre rispettare la seguente equazione

$$\sum_k z_{+k} c_{+k} = \sum_k z_{-k} c_{-k} \quad (21)$$

Per le acque minerali commerciali risultano facilmente disponibili le concentrazioni ioniche  $c_{+k}$  e  $c_{-k}$  (espresse in mg/L) ed il valore della conduttanza specifica (in  $\mu S \text{ cm}^{-1}$ ). Nel Parte II di questo lavoro per una selezione di tali acque viene riportato il controllo della condizione di elettroneutralità della soluzione, Eq.(21), e lo studio della correlazione tra concentrazione degli ioni in soluzione e conduttanza specifica, cioè la verifica dell'Eq.20, alla base della teoria della dissociazione elettrolitica di Arrhenius. I valori  $\lambda_{+k}^0$  e  $\lambda_{-k}^0$  per i diversi ioni di interesse sono riportati in Tab.1.

#### 5. Determinazione dei numeri di trasporto degli ioni ( $t_+$ e $t_-$ ) con il metodo di Hittorf

Dal punto di vista strumentale il metodo di Hittorf [2,3] è il più semplice per determinare i numeri di trasporto degli ioni in una soluzione elettrolitica. Esso prevede l'uso di una cella elettrolitica divisa in tre scomparti: anodico, centrale e catodico. Dopo aver fatto passare tra gli elettrodi una piccola corrente continua I per un tempo  $\tau$ , si analizzano gli scomparti anodico e catodico per ottenere le variazioni di concentrazione dell'elettrolita rispetto alla concentrazione iniziale. Dalla misura degli impoverimenti anodico e catodico si ottengono i valori dei numeri di trasporto degli ioni. Notiamo che nello scomparto centrale la concentrazione dell'elettrolita rimane costante, infatti in tale scomparto gli ioni provenienti dagli scomparti adiacenti escono ed entrano in ugual numero.

In accordo con le leggi di Faraday dopo che nella cella è circolata la carica  $Q = I\tau$ , possiamo scrivere il seguente bilancio delle moli ( $V$  è il volume in millilitri degli scomparti anodico e catodico; (i) condizione iniziale; (f) condizione finale):

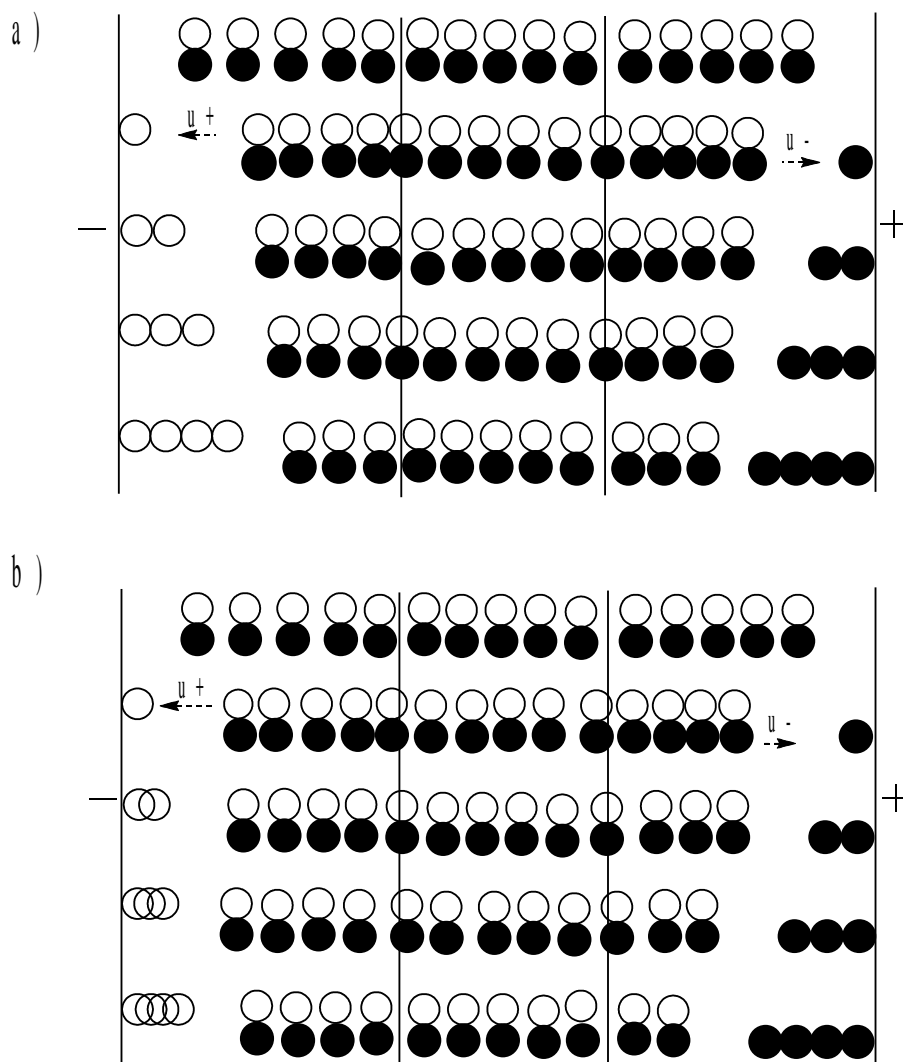
scomparto catodico:  $C^{z^+} + z_+ e^- \rightarrow C$

$$V c_{+(i)} - (I\tau / z_+ F) + E u_+ \tau S c_{+(i)} = V c_{+(f)} \quad (22)$$

scomparto anodico:  $A^{z^-} \rightarrow A + z_- e^-$

$$V c_{-(i)} - (I\tau / z_- F) + E u_- \tau S c_{-(i)} = V c_{-(f)} \quad (22a)$$

La Fig.1, riprodotta con modifiche dagli articoli di Hittorf [citati nel Rif.3], illustra efficacemente il modello descritto dalle Eq.22 e 22a.



**Fig.1** Diagramma di Hittorf per il calcolo dei numeri di trasporto:

- a) ioni con uguali mobilità ( $u_+ = u_-$ ): le concentrazioni ioniche sono le stesse negli scomparti anodico (+) e catodico (-) ;
  - b) ioni con differenti mobilità ( $u_+ = 3u_-$ ): le concentrazioni ioniche sono diverse negli scomparti anodico (+) e catodico (-).
- Nello scomparto centrale la concentrazione è in ogni caso costante (stato stazionario).

Le variazioni di concentrazione dell'elettrolita al catodo e all'anodo sono

$$V\Delta c_+ = (I\tau / z_+ F) - E u_+ \tau S c_{+(i)} \quad (23)$$

$$V\Delta c_- = (I\tau / z_- F) - E u_- \tau S c_{-(i)} \quad (23a)$$

Da cui, utilizzando l'Eq.4, otteniamo

$$V\Delta c_+ = [(z_+ c_{+(i)} u_+ + z_- c_{-(i)} u_-) ES] (\tau / z_+) - E u_+ \tau S c_{+(i)} \quad (24)$$

$$V\Delta c_- = [(z_+ c_{+(i)} u_+ + z_- c_{-(i)} u_-) ES] (\tau / z_-) - E u_- \tau S c_{-(i)} \quad (24a)$$

Attraverso semplici passaggi possiamo scrivere

$$V\Delta c_+ = z_- c_{-(i)} u_- ES (\tau / z_+) = z_- u_- ES (v_- c_0 \alpha / 1000) (\tau / z_+) \quad (25)$$

$$V\Delta c_- = z_+ c_{+(i)} u_+ ES (\tau / z_-) = z_+ u_+ ES (v_+ c_0 \alpha / 1000) (\tau / z_-) \quad (25a)$$

Considerando le Eq.14 e 14a

$$z_+ V\Delta c_+ = v_- z_- u_- c_0 \alpha ES \tau / 1000 = \Lambda t_- (c_0 \alpha ES \tau / F 1000) \quad (26)$$

$$z_- V\Delta c_- = v_+ z_+ u_+ c_0 \alpha ES \tau / 1000 = \Lambda t_+ (c_0 \alpha ES \tau / F 1000) \quad (26a)$$

Dal rapporto tra l'Eq.26a e l'Eq.26 si ottiene la relazione tra i numeri di trasporto degli ioni ed i rispettivi impoverimenti agli elettrodi

$$t_+ / t_- = z_- \Delta c_- / z_+ \Delta c_+ = \Delta c_0(\text{anodo}) / \Delta c_0(\text{catodo}) \quad (27)$$

Applicando alla proporzione descritta dall'Eq.27 la proprietà del componendo e considerando l'Eq.14b, otteniamo le formule operative

$$t_+ = \Delta c_0(\text{anodo}) / [\Delta c_0(\text{catodo}) + \Delta c_0(\text{anodo})] \quad (28)$$

$$t_- = \Delta c_0(\text{catodo}) / [\Delta c_0(\text{catodo}) + \Delta c_0(\text{anodo})] \quad (28a)$$

## 6. Conclusioni

Molte argomenti del programma di *Chimica generale ed inorganica con laboratorio* del corso di laurea in Chimica (12 Crediti Formativi Universitari) possono essere introdotti prendendo spunto da situazioni della vita reale. Gli autori, sulla base della loro esperienza, sono convinti che i migliori risultati vengono ottenuti dallo studente motivato da interessi per la materia sia pratici sia teorici. In questa prima parte abbiamo posto le basi per uno studio delle soluzioni acquose rappresentate dalle acque minerali, in particolare abbiamo valutato i parametri chimico-fisici da cui dipende la conduttanza specifica di queste soluzioni. I dati analitici e chimico-fisici delle acque minerali, riportati nelle etichette delle bottiglie distribuite in commercio, verranno elaborati in dettaglio nella Parte II di questa comunicazione [6].

## Appendice 1.

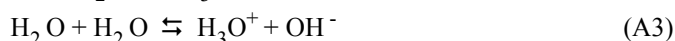
### **La legge della diluizione di Ostwald per un acido debole HA: relazione tra costante di dissociazione acida $K_a$ e grado di dissociazione a diluizione infinita**

Questa appendice vuole attirare l'attenzione del lettore sulla relazione che esiste tra la costante di dissociazione  $K_a$  di un acido debole ( indicato genericamente con HA) ed il suo grado di dissociazione a diluizione infinita. Vedremo che la legge della diluizione di Ostwald

$$K_a = c_a \alpha^2 / (1 - \alpha) \quad (A1)$$

con  $\alpha \approx \Lambda / \Lambda^0$  ( $\alpha \rightarrow 1$  per  $c_a \rightarrow 0$ ), è un caso particolare valido per acidi deboli con  $K_a \gg 10^{-7}$ . Questa appendice corregge anche le note n.7 e n.24 del cap.13 di "Fondamenti di Chimica" di P. Silvestroni [1] e integra le conclusioni riportate da Stock [7].

In una soluzione acquosa di un acido debole HA sono presenti gli equilibri



regolati dalle relative costanti di equilibrio

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] \quad (A4)$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (A5)$$

Chiaramente devono essere rispettati il bilancio della carica elettrica ed il bilancio delle moli per ogni specie chimica; nel nostro caso possiamo scrivere

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (A6)$$

$$c_a = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (A7)$$

Il grado di dissociazione è definito dall'equazione

$$\alpha = [\text{A}^-] / c_a \quad (A8)$$

Delle equazioni di bilancio di carica e delle moli si arriva a scrivere la seguente equazione generale

$$K_a [\text{HA}] / [\text{A}^-] = [\text{A}^-] + (K_w/K_a) [\text{A}^-] / [\text{HA}] \quad (A9)$$



## Conduttanza molare di soluzioni elettrolitiche: le acque minerali Parte I.

Sostituendo  $[A^-] = c_a \alpha$  e  $[HA] = c_a (1 - \alpha)$  si ottiene

$$K_a (1 - \alpha) / \alpha^2 = c_a + (K_w/K_a) / (1 - \alpha) \quad (A10)$$

Vediamo che per  $c_a \rightarrow 0$  si ottiene che

$$(1 - \alpha)^2 / \alpha^2 = K_w/K_a^2 \quad (A11)$$

Quindi in generale

$$(1 - \alpha) / \alpha = 10^{-7}/K_a \quad (A12)$$

cioè

$$\alpha = K_a / (10^{-7} + K_a) \quad (A13)$$

Vediamo che per  $K_a \gg 10^{-7}$ ,  $\alpha \rightarrow 1$ ; per  $K_a = 10^{-7}$ ,  $\alpha = 0.5$ ; per  $K_a \ll 10^{-7}$ ,  $\alpha \rightarrow 0$ .

Ritroviamo la legge della diluizione di Ostwald per  $\text{CH}_3\text{COOH}$  con  $K_a \approx 10^{-5}$ , per  $c_a \rightarrow 0$  si calcola  $\alpha \rightarrow 0.990$ ; invece per  $\text{HCN}$  con  $K_a \approx 10^{-10}$  per  $c_a \rightarrow 0$  si calcola  $\alpha \rightarrow 0.001$ , praticamente in queste condizioni  $\text{HCN}$  è un non elettrolita.

E' interessante notare che l'equazione di Ostwald

$$K_a = c_a (\Lambda/\Lambda^0)^2 / [1 - (\Lambda/\Lambda^0)] \quad (A14)$$

può essere riordinata nella seguente forma

$$(1/\Lambda) = (1/\Lambda^0) + c_a \Lambda / K_a (\Lambda^0)^2 \quad (A15)$$

Diagrammando  $1/\Lambda$  in funzione di  $c_a \Lambda$  si ottiene, per soluzioni diluite, una retta dalla cui intercetta si ottiene  $1/\Lambda^0$  e quindi  $\Lambda^0$ , e dalla cui pendenza si ottiene  $1/K_a (\Lambda^0)^2$  e quindi il valore di  $K_a$ . Questo interessante metodo di analisi della serie di dati di  $\Lambda$  in funzione di  $c_a$  è stato proposto da Kraus e Bray [2].

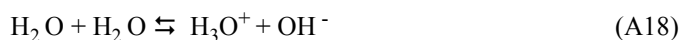
## Appendice 2.

### **Determinazione della costante di ionizzazione dell'acqua e ragione dell'alta conduttanza molare del catione idrossonio e dell'anione idrossido in soluzioni acquose**

L'equilibrio di ionizzazione dell'acqua corrisponde alla somma delle due seguenti reazioni



cioè al seguente equilibrio



Indichiamo con  $\alpha$  il grado di dissociazione dell'acqua nel primo equilibrio; la densità dell'acqua pura a 25 °C vale 0.99707 Kg/L [2] e comporta una concentrazione analitica molare pari a  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = c_0 = 55.347 \text{ M}$ . Riportiamo quindi il bilancio delle moli e delle cariche:

$$c_0 = [\text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (A19)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad (A20)$$

Il protone  $\text{H}^+$  è presente in forma libera solo in concentrazione dell'ordine del 4% rispetto all'acqua dissociata,  $[\text{H}^+] \approx 0.04c_0\alpha$ . Per il 96% è presente come ione idrossonio idratato

$$\text{H}_3\text{O}^+, \text{ cioè } [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 0.96c_0\alpha \text{ [2].}$$

Con buona approssimazione possiamo scrivere

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = c_0\alpha \quad (A21)$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = c_0 - [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 - 2c_0\alpha = c_0 (1 - 2\alpha) \quad (A22)$$

quindi

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]^2 = c_0^2 \alpha^2 / c_0^2 (1-2\alpha)^2 = \alpha^2 / (1-2\alpha)^2 \quad (\text{A23})$$

L'acqua molto pura fuori dal contatto dell'aria, a 25°C, presenta una conduttanza specifica pari a

$$\kappa = 0.58 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} [3].$$

(Kohlrausch e Heydweiler misurarono la conduttanza specifica dell'acqua a 18°C dopo 42 distillazioni sotto pressione ridotta ottenendo  $\kappa = 0.41 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  [da Rif.2 p.68]; per la comune acqua distillata tenuta in contatto con l'aria si misura a temperatura ambiente un valore di  $\approx 10 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .) Il grado di dissociazione dell'acqua si può ottenere dal valore della conduttanza specifica calcolando la conduttanza molare con l'Eq.9

$$\Lambda = \kappa 1000 / c_0 = 0.58 \times 10^{-7} \times 1000 / 55.347 = 1.05 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \quad (\text{A24})$$

ed assumendo che per gli elettroliti deboli la conduttanza molare si esprime in funzione delle conduttanze molari ioniche secondo l'Eq.11

$$\Lambda = \alpha (v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-) \quad (\text{A25})$$

dove, in accordo con l'Eq.16, possiamo sostituire  $(v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-)$  con  $\Lambda^0$ , la conduttanza molare ionica a diluizione infinita, calcolabile con i dati riportati in Tab.1:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 (\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda_-^0 (\text{OH}^-) = 548 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \quad (\text{A26})$$

Il grado di dissociazione vale quindi

$$\alpha \approx \Lambda / \Lambda^0 = 1.92 \times 10^{-9} \quad (\text{A27})$$

Considerando il valore del grado di dissociazione si può assumere  $(1-2\alpha)^2 = 1$ , l'Eq.(A23) diventa

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]^2 \approx \alpha^2 \quad (\text{A28})$$

La costante di ionizzazione si può quindi scrivere nel seguente modo

$$K_w = [\text{H}_2\text{O}]^2 \alpha^2 = c_0^2 \alpha^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.13 \times 10^{-14} \quad (\text{A29})$$

(Il valore oggi accettato, a 25°C, è  $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$ , definendo le funzioni  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$  e  $\text{p}K_w = -\log K_w$ , per tutte le soluzioni acquose si deve verificare che  $14 = \text{pH} + \text{pOH}$ ).

Un esame dei dati riportati in Tab.1 mette in evidenza gli elevati valori di conduttanza molare in acqua a 25°C, rispetto ad altri ioni, per il catione idrossonio ( $\lambda_+^0 (\text{H}_3\text{O}^+) = 349.65 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) e per l'anione idrossido

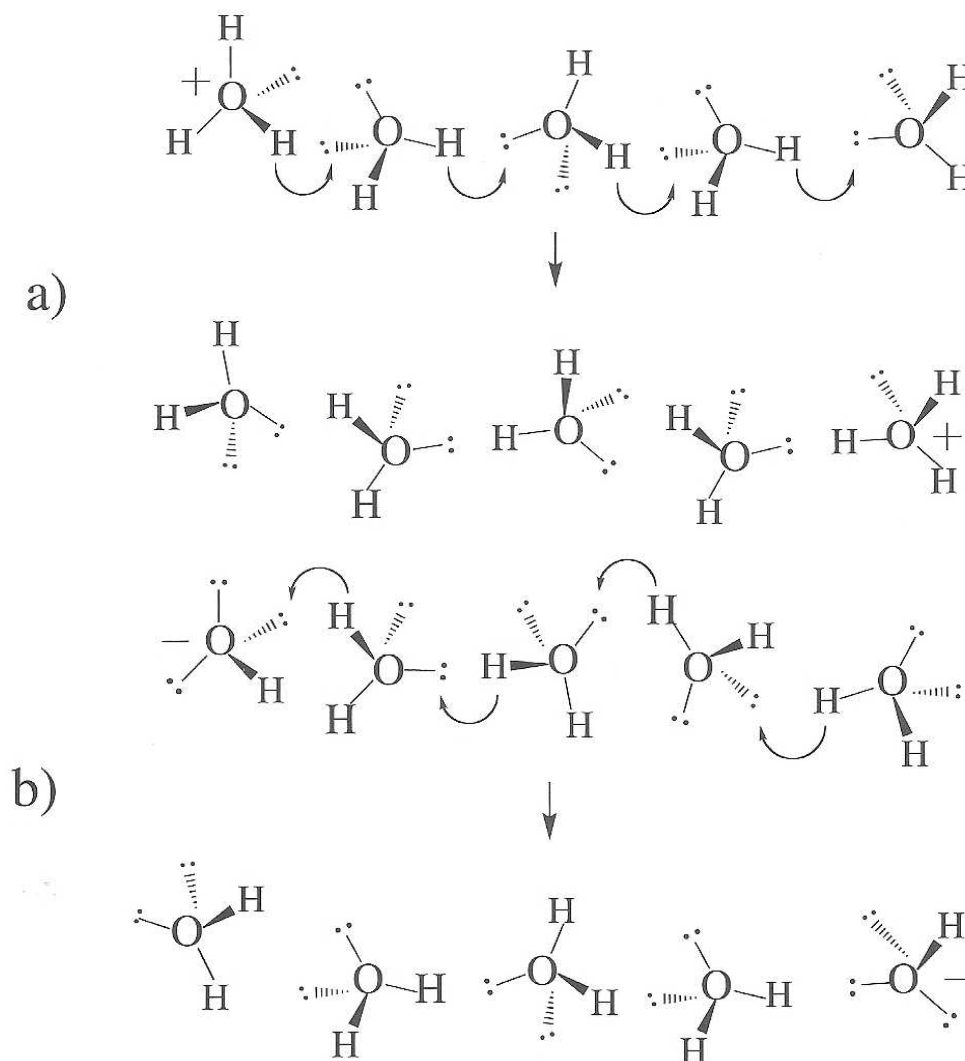
$$(\lambda_-^0 (\text{OH}^-) = 198 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}).$$

In solventi diversi questi due ioni presentano valori molto vicini a quelli degli altri ioni. Ad esempio in solventi come l'acetone e l'alcol etilico,  $\lambda_+^0 (\text{H}_3\text{O}^+)$  a 25°C vale rispettivamente 91.1 e  $60.0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ , in linea con i valori di altri cationi nello stesso solvente [2].

Il meccanismo a salto del protone - detto meccanismo di diffusione di Grotthuss - tra lo ione idrossonio e una molecola d'acqua contigua e orientata in modo favorevole può spiegare l'elevato valore della conduttanza molare dello ione idrossonio. La mobilità dello ione idrogeno dipende dalla velocità di riorientamento delle molecole d'acqua in quanto uno dei due lone pair sull'atomo di ossigeno deve legare il protone proveniente dallo ione idrossonio contiguo. Lo stesso tipo di meccanismo a salto del protone può essere invocato nel caso dell'anione idrossido. Si noti che anche per la migrazione di questo ione si formano nuovi legami O-H tra lo ione idrossido e una molecola d'acqua contigua e

## Conduttanza molare di soluzioni elettrolitiche: le acque minerali Parte I.

orientata in modo favorevole [2,3]. I meccanismi di diffusione di Grotthuss descritti sono illustrati schematicamente in Fig.2.



**Fig.2** Meccanismo di Grotthuss per la migrazione a salto del catione idrossonio (a) e dell'anione idrossido (b) in soluzione acquosa.

I dati sperimentali mostrano che il tempo di salto di un protone (H<sup>+</sup>) da una molecola d'acqua all'altra corrisponde a circa il 4% della vita dello ione (un protone idratato). Per il rimanente 96% della sua vita il protone è sotto la forma di catione idrossonio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) che può essere considerato un catione analogo ad altri cationi di piccole dimensioni.

### Riferimenti bibliografici

1. P. Silvestroni, *Fondamenti di chimica*, C.E.A.-Zanichelli, Milano, Decima edizione 1996, pp. 374-405 (Cap.13 Soluzioni di elettroliti: loro proprietà).
2. G. Bianchi, T. Mussini, *Elettrochimica*, Tamburini Masson Editori, Milano 1976, pp.71-151 (Cap.8 Soluzioni elettrolitiche).
3. K. J. Laidler, J. H. Meiser, *Physical Chemistry*, Houghton Mifflin Company, Boston 1999, 3rd edition, pp. 264-319 ( Cap.7 Solutions of electrolytes).
4. E. K. Jacobsen, *J. Chem. Educ.*, 2011, **88**, 530. (*JCE Resources for chemistry and water: an update for the International Year of Chemistry.*)
5. P. Vanysek, *Handbook of Chemistry and Physics*, D.R. Lide (Editor-in-Chief) 87<sup>th</sup> Edition, 2006-2007, pp. 5-76 e 5-77 (Ionic conductivity and diffusion at infinite dilution.)
6. F. Calascibetta, G. Moretti, Parte II, *CnS La Chimica nella Scuola* (sottoposto per la pubblicazione, luglio 2011).
7. J. T. Stock *J. Chem. Educ.*, 1997, **74**, 865. (The pathway to the Ostwald dilution law.)