

Chimica Fisica

Laurea Triennale

Biologia molecolare



La mobilità degli ioni in soluzione in presenza di un campo elettrico

Dr. Laura Orian

Dipartimento di Scienze chimiche
Università degli Studi di Padova

Via Marzolo 1 35129 Padova

Tel. 0498275140

E-mail laura.orian@unipd.it



Elettroliti in soluzione

Le principali differenze tra una soluzione di elettroliti e un soluzione di non elettroliti sono:

- o Fra gli ioni sussistono interazioni elettrostatiche a lungo raggio, per cui le soluzioni elettrolitiche manifestano comportamento non ideale anche a bassissime concentrazioni (>0.01 M) dovute al fatto che gli ioni non possono muoversi in modo indipendente gli uni dagli altri.
- o Gli ioni in soluzione rispondono alla presenza di un campo elettrico, migrano attraverso la soluzione e trasportano carica da un sito all'altro.

Le proprietà termodinamiche dei soluti si esprimono in funzione della **attività a_j** che è una sorta di concentrazione effettiva e che è correlata alla concentrazione dal **coefficiente di attività γ_j** .

Ad esempio, se m_j indica la molalità, $a_j = \gamma_j (m_j/m_j^*)$ dove $m_j^* = 1 \text{ mol Kg}^{-1}$.

Il comportamento della soluzione si avvicina a quello ideale al tendere a 0 della molalità; pertanto $\gamma_j \rightarrow 1$ per $m_j \rightarrow 0$.

Il potenziale chimico può essere scritto nella forma:

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln \frac{m}{m^*} + RT \ln \gamma_j = \mu_j^\circ + RT \ln \gamma_j$$

μ_j° è il potenziale chimico della soluzione ideale diluita con la stessa molalità.

Le proprietà termodinamiche della soluzione si deducono nello stesso modo che per le soluzioni ideali, ma con le attività in luogo delle concentrazioni.

Problema Nelle soluzioni elettrolitiche cationi e anioni si trovano sempre insieme, per cui non è possibile distinguere le deviazioni dal comportamento ideale dovute agli uni o agli altri.

Soluzione Una buona soluzione al problema è attribuire le deviazioni dal comportamento ideale in misura uguale a ciascun tipo di ione e definire un coefficiente di attività medio.

Se si indica il potenziale chimico di un catione monovalente M^+ con μ_+ e quello di un anione monovalente X^- con μ_- , la funzione di Gibbs totale degli ioni in una soluzione neutra è la somma di queste quantità parziali molari. La funzione di Gibbs di una soluzione ideale è:

$$G^\circ = \mu_+^\circ + \mu_-^\circ$$

Tuttavia per una soluzione reale con la stessa molalità:

$$G^\circ = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^\circ + \mu_-^\circ + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = G^\circ + RT \ln \gamma_+ \gamma_-$$

Non c'è modo sperimentalmente di separare il prodotto contenuto nell'ultimo addendo, assegnando parte della non idealità ai cationi e parte agli anioni. Per un elettrolita 1:1 si definisce un coefficiente di attività medio:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$$

e i potenziali chimici degli ioni individuali diventano:

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln \gamma_{\pm}$$

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln \gamma_{\pm}$$

Per un sale M_pX_q , come $Mg_3(PO_4)_2$ dove $p=3$ e $q=2$, il coefficiente di attività medio è legato ai coefficienti di attività individuali da:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/s} \quad s = p + q$$

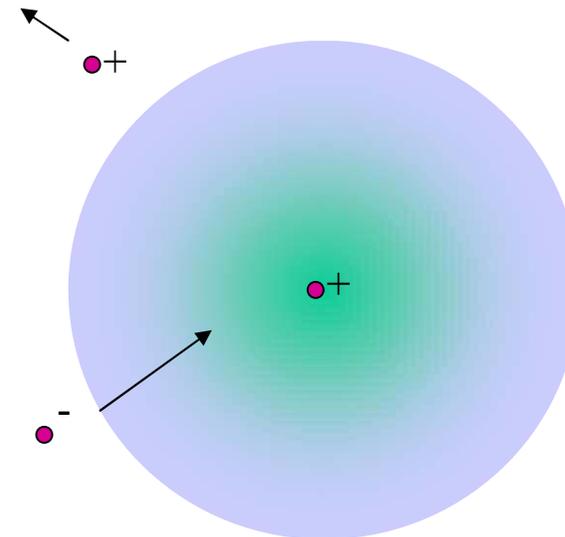
Che può essere utilizzato per riscrivere la funzione di Gibbs totale:

$$G = p\mu_+ + q\mu_- = p(\mu_+^\circ + RT \ln \gamma_+) + q(\mu_-^\circ + RT \ln \gamma_-)$$

Come si calcola e/o misura il coefficiente di attività medio?

1923: teoria di Debye e Hückel

Si fonda sull'idea che ciascun ione è circondato da un'atmosfera ionica di carica opposta, che risulta dal lieve scompenso fra l'agitazione termica, che tende a distribuire gli ioni in modo uniforme nel bulk della soluzione, e l'interazione elettrostatica fra gli ioni (attrattiva e/o repulsiva).



Atmosfera ionica positiva e
atmosfera ionica negativa



L'atmosfera ionica abbassa il potenziale chimico di ciascun ione ($\gamma < 1$).
Al tendere a 0 della concentrazione degli ioni in soluzione:

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| I^{1/2}$$

*Legge limite di Debye e
Hückel*

In acqua, a 25 °C $A=0.509$; gli z_j sono i numeri di carica degli ioni.
La quantità I è la forza ionica della soluzione:

$$I = \frac{1}{2} \sum_j m_j z_j^2$$

In soluzioni più concentrate di 10^{-3} M è preferibile utilizzare una
modificazione empirica

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + BI^{1/2}}$$

*Legge estesa di Debye e
Hückel*

B è una quantità che deve essere ‘aggiustata’ e dipende oltre che
dal solvente e dalla temperatura anche dagli ioni in esame.

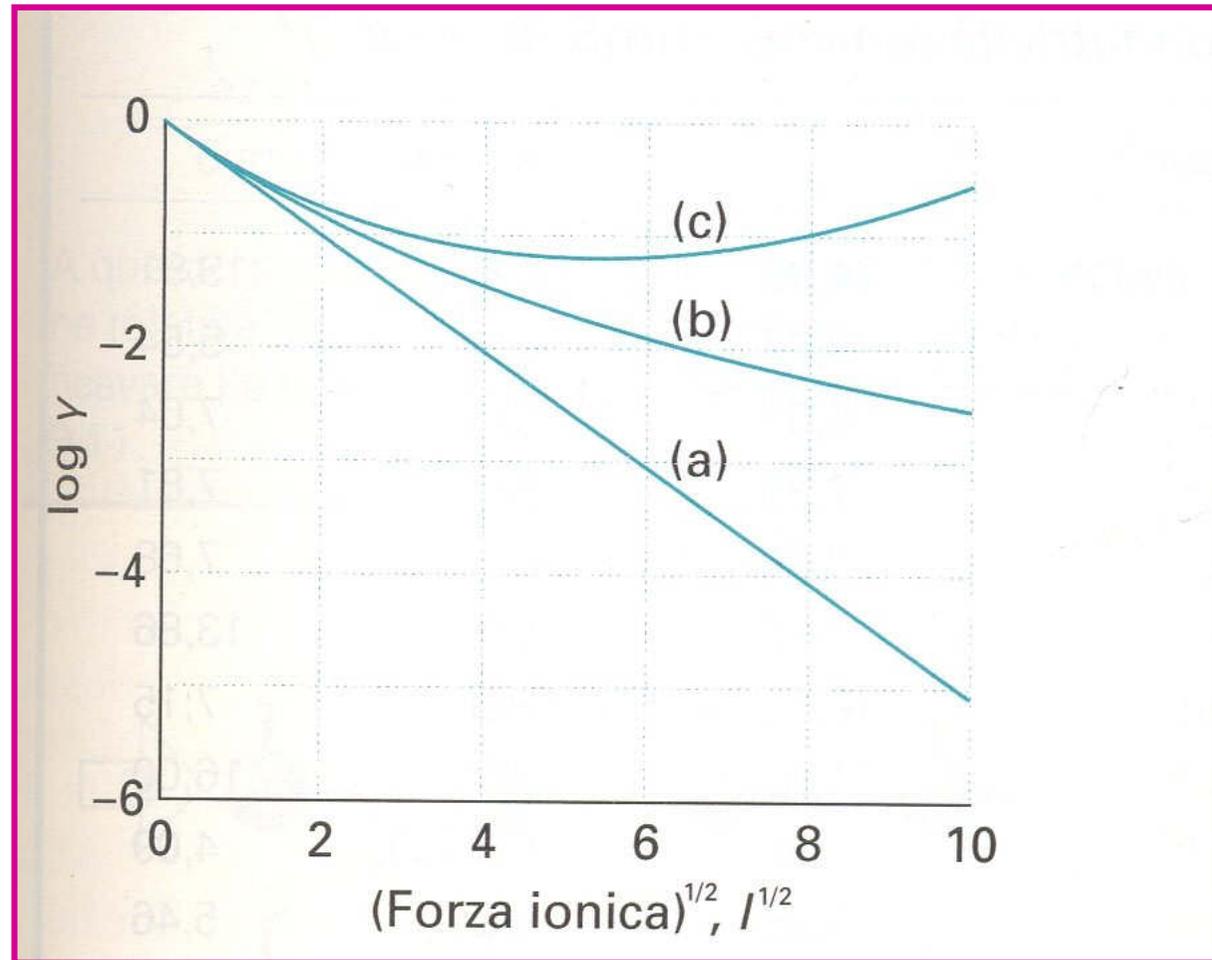
Variazione del coefficiente di attività con la forza ionica

(a) Legge limite per un elettrolita 1:1

(b) Legge estesa con $B=0.5$

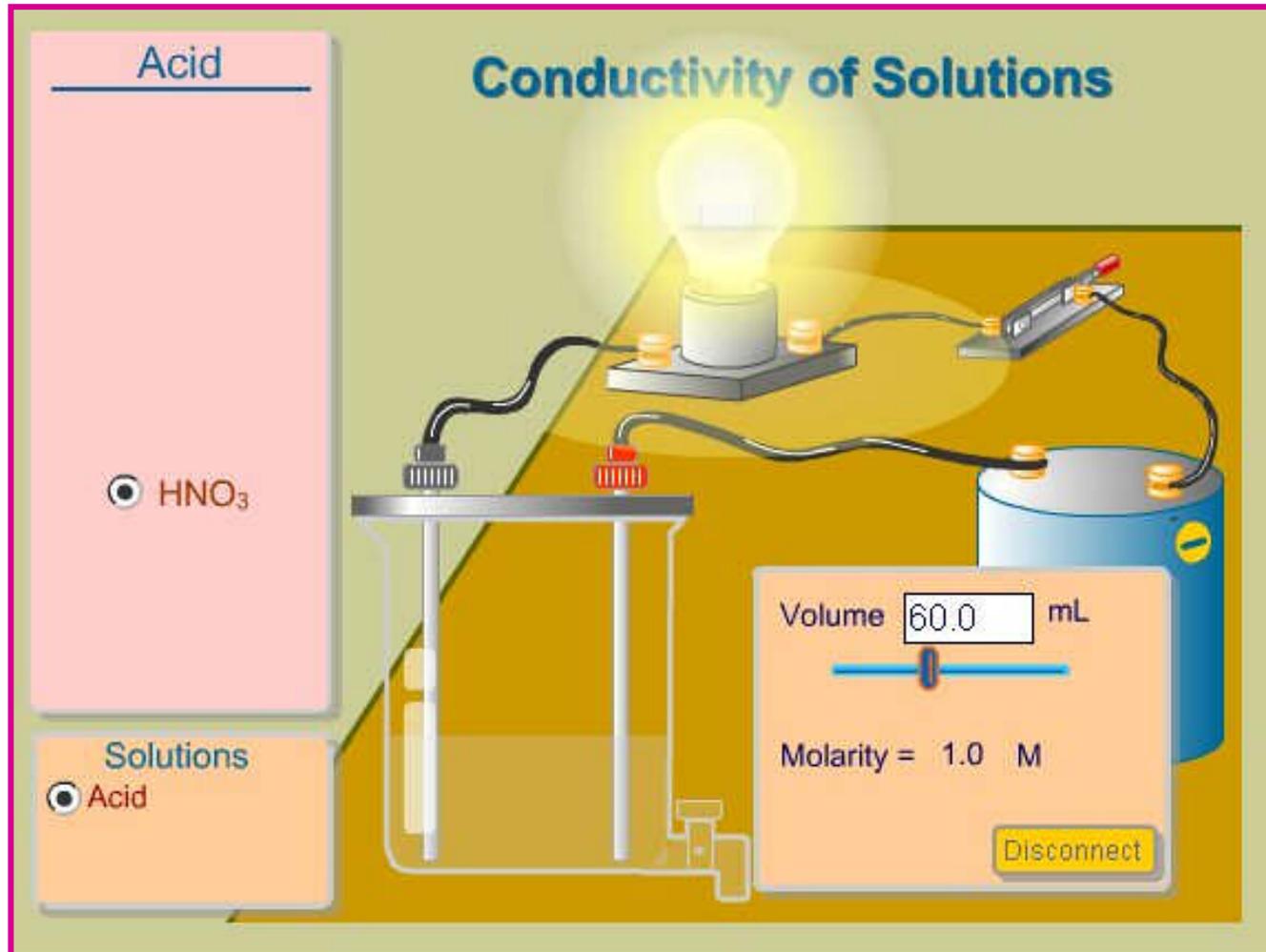
(c) Legge estesa che include il termine CI con $C=0.02^*$

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|I^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} + CI$$



Trasporto ionico

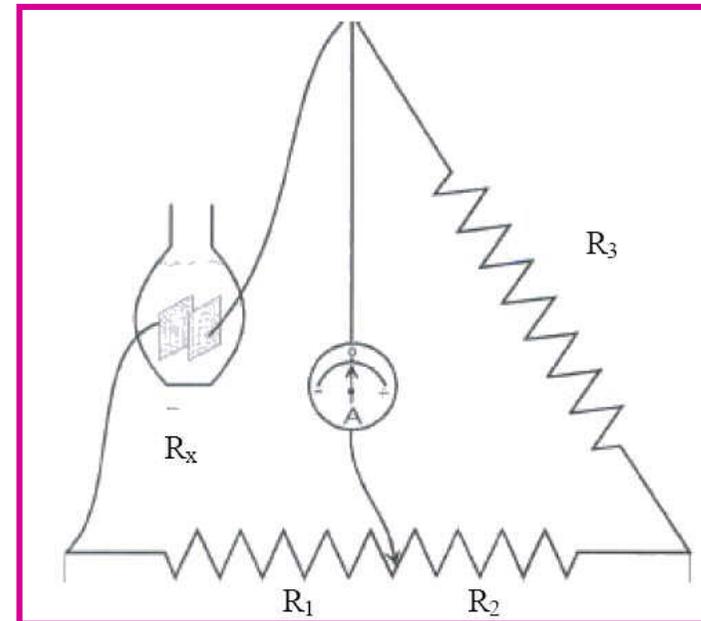
Il metodo più semplice per studiare il moto degli ioni in soluzione è la misura della conduttanza elettrica della soluzione stessa.





Principale difficoltà: è necessario utilizzare corrente alternata ($\nu=1$ KHz), in quanto la corrente continua provocherebbe **elettrolisi** e **fenomeni di polarizzazione**, cioè la modifica degli strati di soluzione in prossimità degli elettrodi.

La migrazione degli ioni in soluzione si studia misurando la resistenza elettrica di una soluzione di concentrazione nota in una cella.



La **conduttanza C** di una soluzione è l'inverso della sua resistenza R e si misura in Ω^{-1} o Siemens (S).

La resistenza di un campione aumenta con la sua lunghezza e diminuisce con la sua sezione; pertanto

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

La costante di proporzionalità ρ si chiama resistività e il suo inverso, κ , **conduttività**:

$$R = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{A}$$

L'unità di misura di κ è $S \text{ m}^{-1}$, anche se più comunemente si utilizza $S \text{ cm}^{-1}$. Di prassi la cella viene calibrata utilizzando un campione di conduttività nota κ^* (tipicamente KCl) e si determina una **costante di cella χ** :

$$\kappa^* = \chi C^*$$

dove C^* è la conduttanza dello standard. Le dimensioni di χ sono $[L]^{-1}$.
Se il campione ha una conduttanza C nella stessa cella, la conduttività è

$$\kappa = \chi C$$

La conduttività di una soluzione dipende dal numero di ioni presente; convenzionalmente viene definita una conduttività molare Λ_m

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

dove c indica la concentrazione molare dell'elettrolita.

La conduttività molare di un elettrolita dovrebbe essere indipendente dalla concentrazione, ma nella realtà questo non si verifica.

Infatti

o il numero degli ioni in soluzione potrebbe non essere proporzionale alla concentrazione dell'elettrolita (si pensi a una soluzione di un acido debole).

o gli ioni interagiscono fra loro.

Attenzione alle unità di misura!

Se la concentrazione molare è espressa in mol dm^{-3} , la conduttività molare risulta espressa in $\text{S m}^{-1} (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$.

Posso semplificare l'unità di misura in $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ moltiplicando per 10^{-3} . Perché?

Misure di dipendenza dalla concentrazione delle conduttività molari mostreranno come sia possibile distinguere due classi di elettroliti:

o **elettroliti forti** (la conduttività molare decresce solo leggermente all'aumentare della concentrazione)

o **elettroliti deboli** (la conduttività molare è normale a concentrazioni prossime a 0, ma decresce rapidamente fino a valori molto bassi all'aumentare della concentrazione).

PERCHE'?

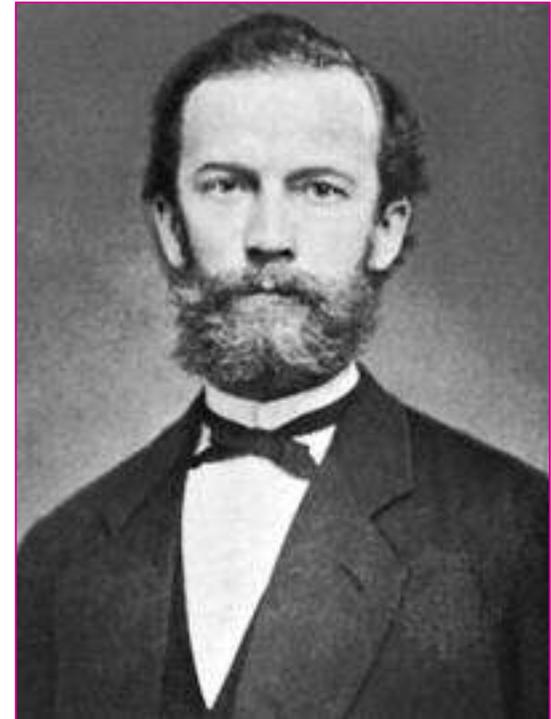
Equazione di Kohlrausch

1876: equazione empirica che esprime la variazione della conduttività molare di un *elettrolita forte*:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - k\sqrt{c}$$

Λ_m^0 è chiamata **conduttività molare limite** ed è la conduttività molare nel limite di concentrazione 0, cioè quando gli ioni non interagiscono.

Il **coefficiente k** dipende dalla stechiometria dell'elettrolita, più che dalla sua natura chimica.



Osservazioni:

- o La costante k tiene conto delle interazioni interioniche quando la concentrazione non è nulla.
- o La dipendenza dalla radice quadrata della concentrazione lascia intuire una relazione con le cause dei coefficienti di attività, in particolare all'**influenza dell'atmosfera ionica sulla mobilità ionica**.

L'atmosfera ionica, in presenza di un campo elettrico, non è più sferica, ma viene deformata in quanto gli ioni si muovono in una precisa direzione e i controioni circostanti non riescono ad aggiustare istantaneamente la loro posizione. L'effetto è uno spostamento del centro di carica dell'atmosfera subito 'dietro' allo ione.

Poiché le cariche sono opposte, si ha un ritardo nel moto dello ione stesso (**effetto di rilassamento**).

L'atmosfera ionica inoltre si muove in direzione opposta allo ione (**effetto elettroforetico**), e di conseguenza la mobilità degli ioni e le loro conducibilità risultano ridotte.

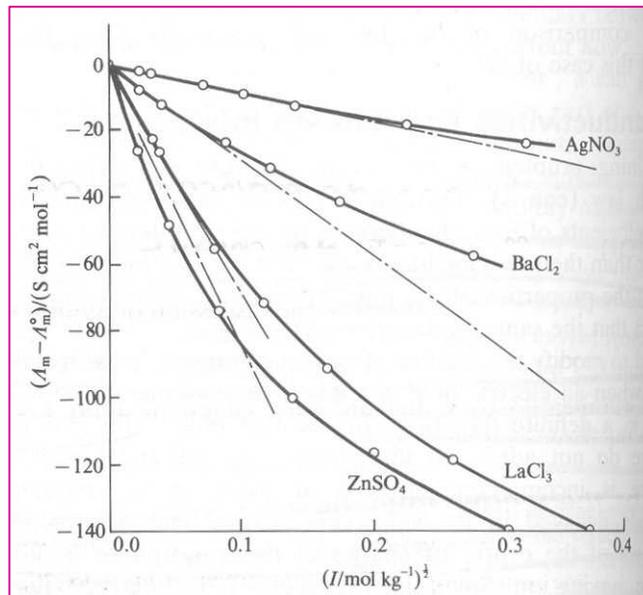
Una quantificazione di questi effetti è stata formulata nella *teoria di Debye-Hückel-Onsager*.

$$k = A + B\Lambda_m^\circ$$

$$A = \frac{z^2 e F^2}{3\pi\eta} \left(\frac{2}{\epsilon RT} \right)^{1/2} \quad \text{e} \quad B = \frac{qz^3 e F}{24\pi\epsilon RT} \left(\frac{2}{\epsilon RT} \right)^{1/2}$$

in cui ϵ è la costante dielettrica del solvente e $q=0.586$ per un elettrolita 1:1 (in acqua $A=60.20 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1}\text{M}^{-1}$ e $B=0.229 \text{ M}^{-1/2}$).

Le linee tratteggiate indicano le previsioni fatte con la teoria di Debye Huckel Onsager.



Kohlrausch ha inoltre dimostrato che la conduttività molare limite può essere espressa come la somma di contributi individuali degli ioni. Indicando con λ_+ la conduttività molare limite dei cationi e con λ_- quella degli anioni, la **legge di migrazione indipendente degli ioni** è:

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$$

in cui ν_+ e ν_- sono i numeri di cationi e anioni nella formula bruta dell'elettrolita.