

Soluzioni di gas in acqua

Coefficienti di assorbimento di gas in acqua. Le misure sono state effettuate alla pressione di 1 atm; i valori $C_a(T\text{ °C})$ sono espresse in cc di gas disciolti in 1 cc di H_2O alle temperature indicate, riportati a 0 °C.

Gas	0 °C	10 °C	20 °C	40 °C
N_2	0.0235	0.0186	0.0154	0.0118
O_2	0.0489	0.0380	0.0310	0.0230
H_2	0.0215	0.0196	0.0182	0.0162
CO	0.0354	0.0282	0.0232	0.0178
NO	0.0738	0.0571	0.0471	0.0351

Coefficienti di assorbimento di gas in acqua. (stesse condizioni della tabella precedente)

Gas	0 °C	10 °C	20 °C	40 °C
CO_2	1.71	1.19	0.88	0.53
Cl_2	-	3.15	2.3	1.45
H_2S	4.67	3.40	2.58	1.66
SO_2	79.8	56.6	39.4	18.8

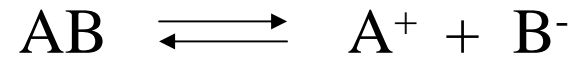
Elettroliti



Grado di dissociazione α è la frazione di mole che all'equilibrio ha subito dissociazione

$$\alpha : 1 = n^{\circ}_{\text{mol dissociate}} : n^{\circ}_{\text{mol iniziali}}$$

$$\alpha = \frac{n^{\circ}_{\text{mol}(dissociate)}}{n^{\circ}_{\text{mol}(iniziali)}} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$



Per una mole di AB $1 - \alpha$ α α

Per n moli di AB $n(1 - \alpha)$ $n\alpha$ $n\alpha$

Il numero totale delle particelle, all'equilibrio, sono: $N_{\text{tot}} = n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha$

Indicando con n il numero di particelle che provengono dalla dissociazione di una singola molecola si ha:

$$N_{\text{tot}} = n - n\alpha + v n\alpha$$

$$N_{\text{tot}} = n(1 - \alpha + v\alpha)$$

$$N_{\text{tot}} = n [1 + \alpha(v - 1)]$$

$$\mathbf{N_{tot} = n [1 + \alpha (v - 1)]}$$

$[1 + \alpha (n - 1)] =$ **Fattore di dissociazione**

Per $\alpha = 0$ $N_{tot} = n$ soluto non elettrolita

Per $\alpha = 1$ $N_{tot} = v n$ elettrolita forte

Per $0 \leq \alpha \leq 1$ $N_{tot} = n [1 + \alpha (v - 1)]$ elettrolita debole

Proprietà colligative per le soluzioni

Influenza sulla pressione di vapore della soluzione

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = x_{\text{soluto}} \quad x_{\text{soluto}} = \frac{n^\circ_{\text{soluto}}}{n^\circ_{\text{soluto}} + n^\circ_{\text{solvente}}}$$

Per soluzioni diluite si può trascurare n°_{soluto} rispetto ad $n^\circ_{\text{solvente}}$ e quindi la frazione molare del soluto diventa

$$x_{\text{soluto}} = \frac{n^\circ_{\text{soluto}}}{n^\circ_{\text{solvente}}}$$

$$x_{\text{soluto}} = \frac{n^\circ_{\text{soluto}} [1 + \alpha(v - 1)]}{n^\circ_{\text{solvente}}}$$

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = x_{\text{soluto}} [1 + \alpha(v - 1)]$$

Crioscopia ed Ebulloscopia

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} m$$

$$m = \frac{n^{\circ}_{(soluto)}}{1 \text{ kg}_{(Solvente)}}$$

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} m [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} m [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

Osmosi

$$\pi V = n^{\circ}_{soluto} RT$$

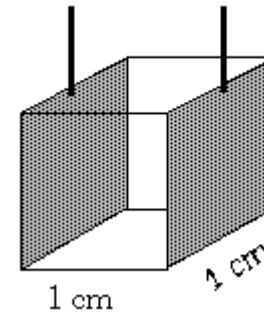
$$\pi V = n_{(soluto)} RT [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Le soluzioni elettrolitiche sono dei **conduttori di seconda specie**; I conduttori elettrolitici quando non intervengono fenomeni di polarizzazione seguono la legge di Ohm

$$V = R I$$

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad \text{Unità di misura } \Omega \text{ (ohm)}$$



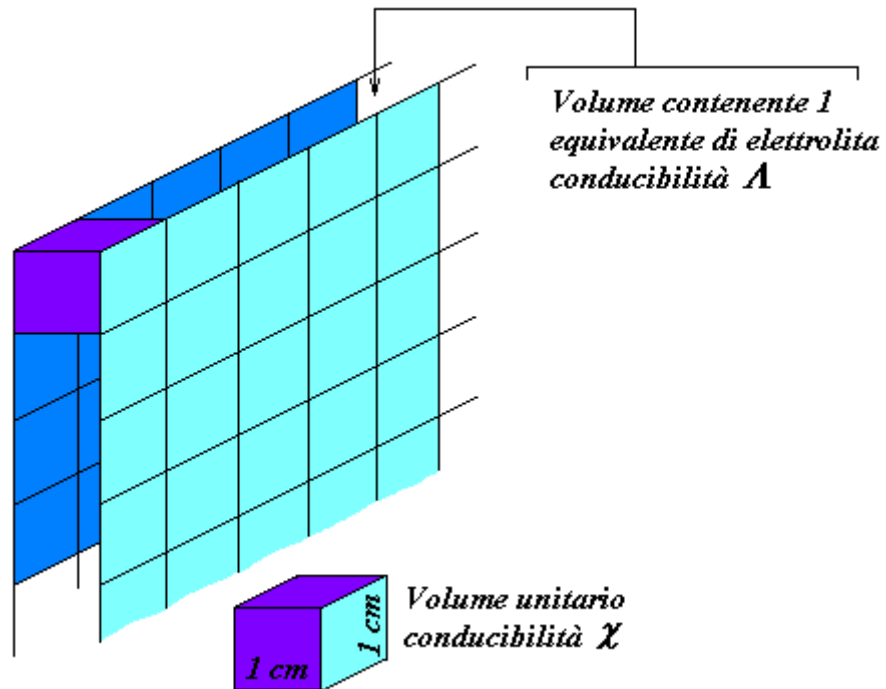
- dove con ρ si indica la **resistenza specifica** ed è una caratteristica del materiale ($\Omega \text{ cm}$)
- l è la lunghezza del conduttore
- s è la sezione del conduttore

Conduttanza o conducibilità $X = \frac{1}{R}$ Unità di misura Ω^{-1} $X = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l}$

Conducibilità specifica $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ $\chi = \frac{1}{\rho}$

Conducibilità Equivalente

La conducibilità equivalente è la conducibilità misurata tra due elettrodi tra i quali vi è un volume di soluzione che contiene un equivalente di elettrolita.



$$N : 1000 \text{ (cm}^3\text{)} = 1 \text{ eq} : V_{eq}$$

$$V_{eq} = \frac{1000}{N} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{eq}} \right)$$

$$\Lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{N} \quad \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ eq}^{-1}$$

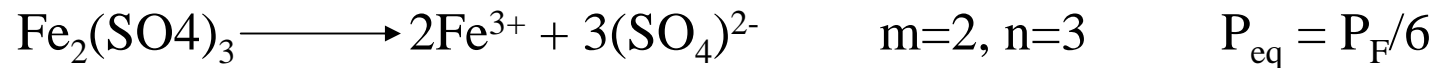
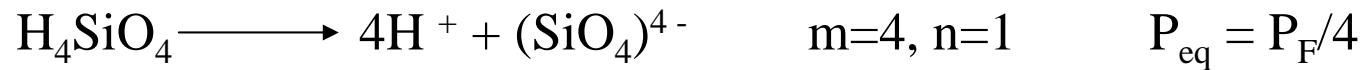
$$\Lambda = (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{ eq}^{-1})$$

Peso equivalente per un elettrolita

Indicando l'elettrolita nella generica forma:

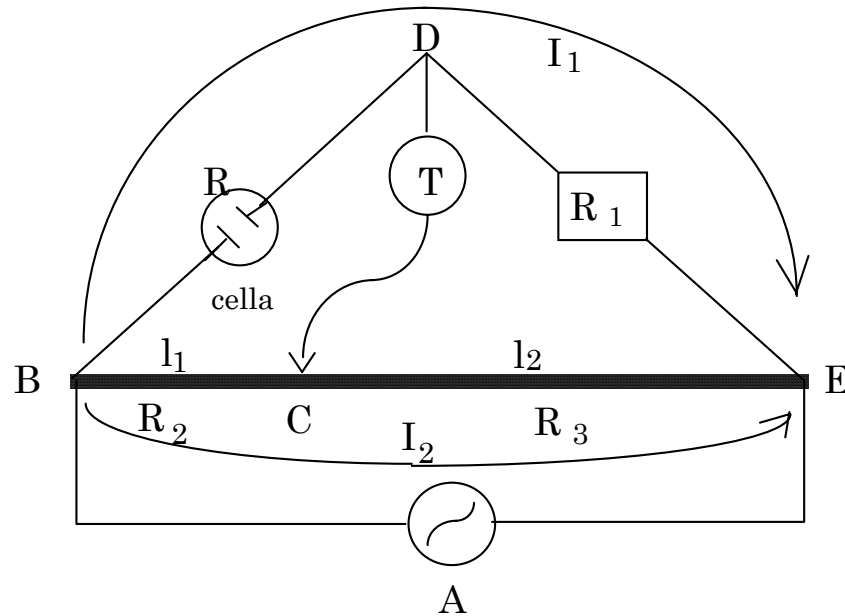


$$P_{eq} = \frac{P_F}{m \cdot n}$$



$$N = \frac{\frac{g}{P_F / \text{Valenz.}}}{1 \text{ litro soluz.}} = \frac{n^{\circ}_{mol} \cdot \text{Valenz.}}{1 \text{ litro soluz.}} = M \cdot \text{Valenz.}$$

Schema di un ponte di Kohlrausch per la misura della conducibilità delle soluzioni elettrolitiche



R1 sistema di resistenze note e variabili

BE resistenza a calibro costante il cui valore dipende dalla lunghezza quindi dalla posizione di **C**

T strumento che rileva il passaggio di corrente nel ramo **DC**

A generatore di corrente alternata

Quando nel ramo DC non passa corrente vuol dire che il potenziale in D è uguale a quello in C e quindi:

$$I_1 R = I_2 R_2$$

$$I_1 R_1 = I_2 R_3$$

$$\frac{R}{R_1} = \frac{R_2}{R_3}$$

$$R = R_1 \frac{l_1}{l_2}$$

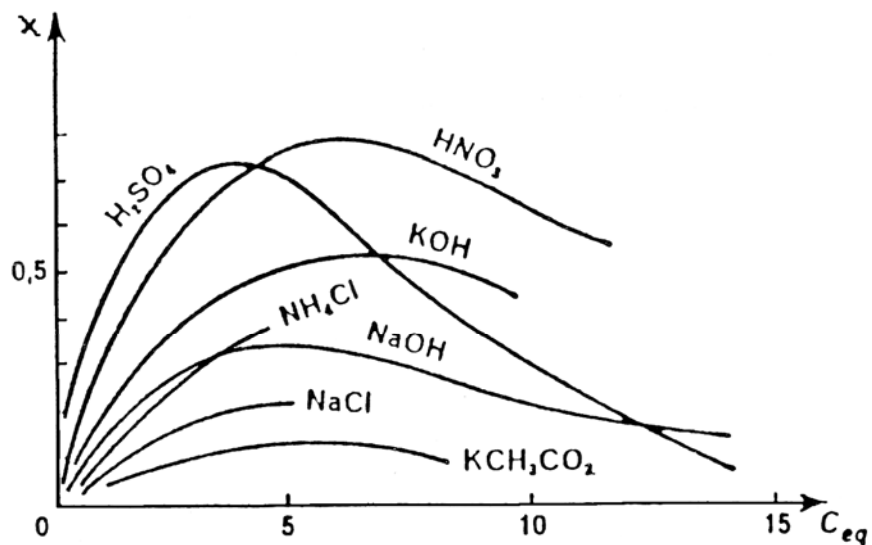


Fig. — Variazione della conduttività di alcune soluzioni acquose di elettroliti in funzione della concentrazione (18°C).

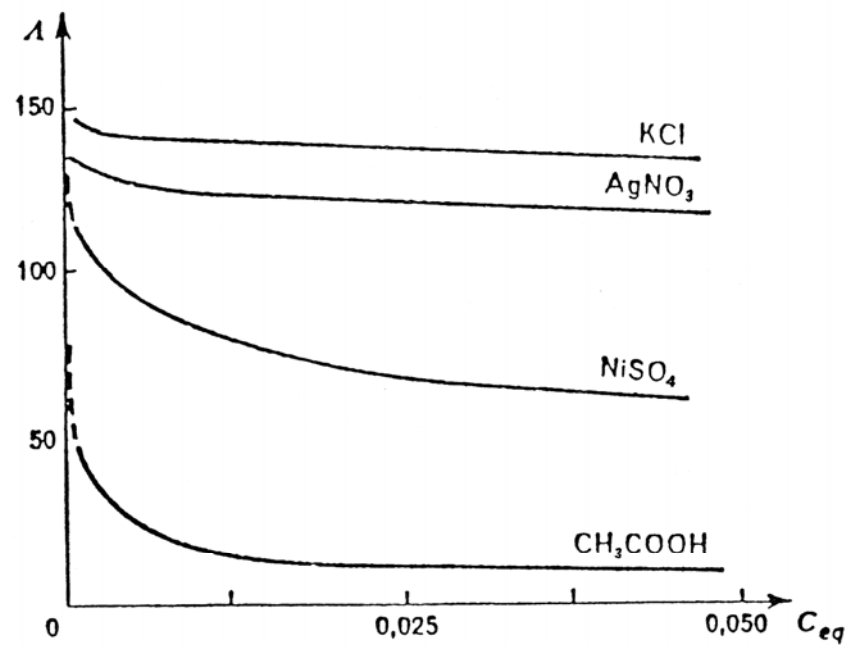
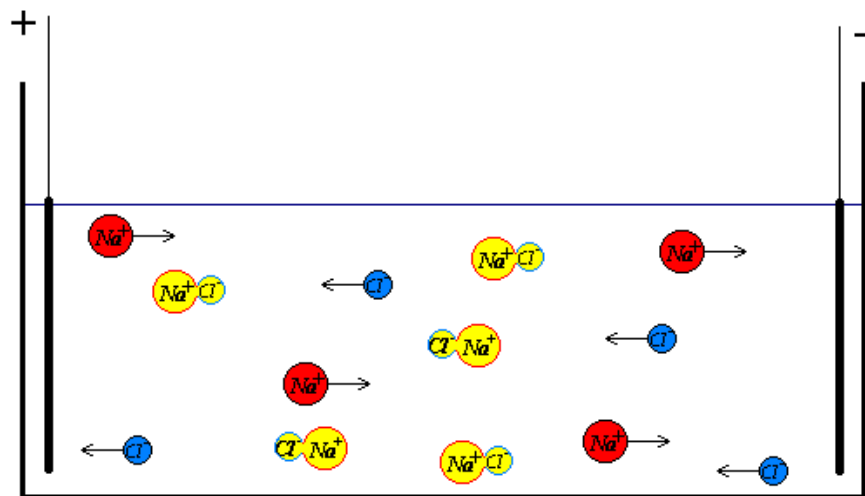


Fig. — Curve $\lambda = \lambda(c_{eq})$ per alcuni elettroliti (25°C).



Formazione di coppie ioniche

Differenze fra le conduttanze equivalenti a diluizione infinita (a 25 °C) di coppie di elettroliti con uguale catione ed anione diverso, e con uguale anione e catione diverso.

Coppie di elettroliti con uguale catione e anioni diversi	Λ° $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$	$\Delta \Lambda^\circ$	Coppie di elettroliti con uguale catione e anioni diversi	Λ° $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$	$\Delta \Lambda^\circ$
KNO ₃ KCl	144.9 149.8	4.9	KNO ₃ LiNO ₃	144.9 110.1	34.8
LiNO ₃ LiCl	110.1 115.0	4.9	KClO ₃ LiClO ₃	138.1 103.3	34.8
NaNO ₃ NaCl	121.5 126.4	4.9	KCl LiCl	149.8 115.0	34.8
NH ₄ NO ₃ NH ₄ Cl	144.8 149.7	4.9	KBr LiBr	151.6 116.8	34.8

Legge della migrazione indipendente degli ioni di Kohlrausch

$$\Lambda^\circ = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ$$

Numero di trasporto

t_+ = frazione di carica trasportata dal catione

t_- = frazione di carica trasportata dall'anione

$$t_+ + t_- = 1$$

I n° di trasporto t_+ e t_- dipendono dalla Temperatura e dalla Concentrazione

A $T = \text{cost}$ si possono determinare i valori di t_+ e t_- a varie concentrazioni ed estrapolando per $C = 0$ si ottengono i valori di t_+° e t_-° .

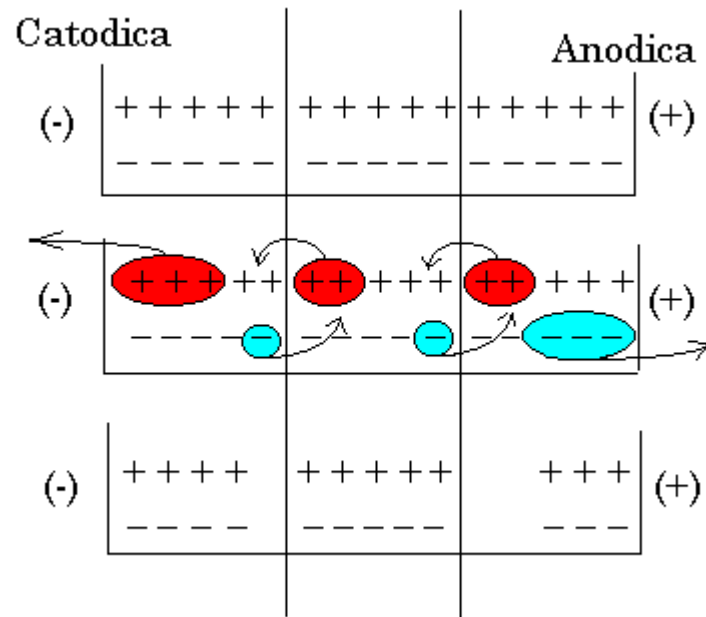
t_+ e t_- sono direttamente proporzionali alla mobilità degli ioni in soluzione (velocità cm/sec) in un campo elettrico di $E = 1 \text{ Volt/cm}$

$$t_+ = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-}$$

$$t_- = \frac{\mu_-}{\mu_+ + \mu_-}$$

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{\mu_+}{\mu_-}$$

Misura sperimentale di t_+ e t_- per elettroliti forti e uni-uni valenti



$$\begin{cases} t_+ : t_- = 2 : 1 \\ t_+ + t_- = 1 \end{cases} \begin{cases} t_+ = 0.66 \\ t_- = 0.33 \end{cases}$$

$$\lim_{C \rightarrow 0} t_{+,-} = t_{+,-}^o$$

$$\lambda_+^o : \Lambda^o = t_+^o : 1 \quad \rightarrow \quad \lambda_+^o = t_+^o \Lambda^o$$

$$\lambda_-^o : \Lambda^o = t_-^o : 1 \quad \rightarrow \quad \lambda_-^o = t_-^o \Lambda^o$$

Tabella - Conduttanza equivalente λ^0 ($ohm^{-1} \cdot cm^2 \cdot equivalenti^{-1}$) di alcune specie ioniche in soluzione acquosa, a 25°C.

Cationi				Anioni			
specie	λ^0_+	specie	λ^0_+	specie	λ^0_-	specie	λ^0_-
$H^+ (H_3O^+)$	349,85	$\frac{1}{2} Hg^{2+}$	63,6	OH^-	197,60	HCO_3^-	44,5
K^+	73,50	$\frac{1}{2} Ca^{2+}$	59,5	CN^-	82,9	H_3C-COO^-	40,9
NH_4^+	73,40	$\frac{1}{2} Co^{2+}$	55,0	Br^-	78,17	IO_3^-	40,75
Ag^+	61,92	$\frac{1}{2} Mg^{2+}$	53,1	Cl^-	76,35	$H_2PO_4^-$	36,0
Na^+	50,15	$\frac{1}{2} Fe^{2+}$	53,0	NO_3^-	71,44	$\frac{1}{2} CrO_4^{2-}$	83,0
Li^+	38,64	$\frac{1}{2} Zn^{2+}$	52,8	ClO_3^-	64,6	$\frac{1}{2} SO_4^{2-}$	80,0
$\frac{1}{2} Pb^{2+}$ (27)	70,0	$\frac{1}{3} Fe^{3+}$	68,0	MnO_4^-	61,0	$\frac{1}{2} CO_3^{2-}$	69,3
$\frac{1}{2} Ba^{2+}$	63,6	$\frac{1}{3} Cr^{+3}$	67,0	F^-	55,4	$\frac{1}{2} ossalico^{2-}$	24,0

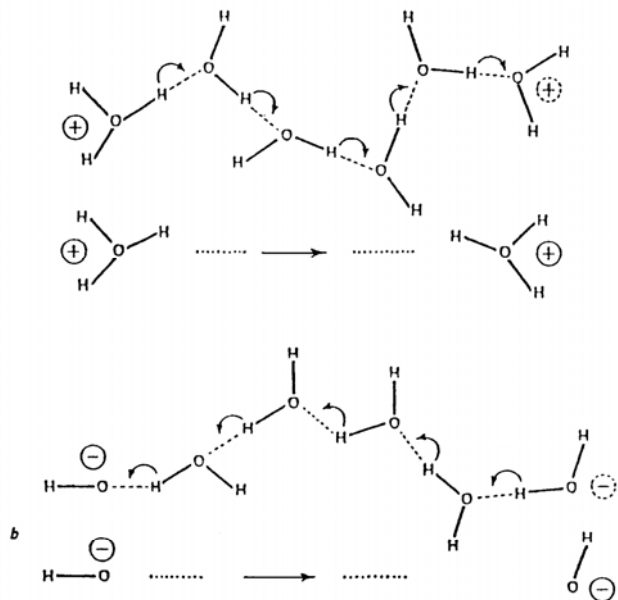


Fig. — Meccanismo di trasporto degli ioni H_3O^+ e OH^- per successivi trasferimenti di un protone da una molecola d'acqua ad un'altra.

Attività delle soluzioni elettrolitiche

Attività = Concentrazione attiva

$$a = f C$$

a = attività

f = coefficiente di attività

C = concentrazione molare

$$\lim_{C \rightarrow 0} f = 1$$

A diluizione infinita $a = C$

Per determinare " f " dobbiamo introdurre il concetto di **Forza Ionica** come misura dell'intensità del campo elettrico generato dagli ioni presenti in soluzione.

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

Debye e Hückel **Per $\phi < 0.1$ si ha:** $\log f_i = -\frac{0.509 z_i^2 \sqrt{\phi}}{1 + 0.33 A \sqrt{\phi}}$

Davies **Per $\phi < 0.1$ si ha:** $\log f_i = -\frac{0.509 z_i^2 \sqrt{\phi}}{1 + \sqrt{\phi}} + 0.059 z_i^2 + 0.2\phi$

Guggenheim e Bates **Per $\phi > 0.1$ si ha:** $\log f_i = -\frac{0.511 z_i^2 \sqrt{\phi}}{1 + 1.5 \sqrt{\phi}} + 0.2 z_i^2 \phi$

f dipende da:

- Dalla forza ionica
- Dalla valenza dello ione
- Dalla natura del solvente
- Dalla temperatura

Coefficiente di attività medio di un elettrolita



$$f_{+,-} = \sqrt[m+n]{f_A^m + f_B^n}$$

Per $\phi < 0.1$ si ha:

$$\log f_{+,-} = - \frac{0.509 z_+ z_- \sqrt{\phi}}{1 + 0.33 A \sqrt{\phi}}$$

z_+ e z_- sono i valori assoluti delle cariche degli ioni;

A è una costante che contiene i diametri ionici effettivi.

Per $\phi > 0.1$ si ha:

$$\log f_{+,-} = - \frac{0.509 z_+ z_- \sqrt{\phi}}{1 + \sqrt{\phi}} + 0.059 z_+ z_- + 0.2\phi$$

Determinazione conduttometrica del grado di dissociazione di un elettrolita debole

Si è detto che la conducibilità equivalente limite Λ° di un elettrolita debole, non misurabile sperimentalmente, si calcola mediante la legge di Kohlrausch

$$\Lambda^\circ = \lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-$$

Il valore di Λ° per un elettrolita debole è *l'ipotetica conducibilità che esso avrebbe se fosse totalmente dissociato*.

La conduttanza di una soluzione è proporzionale, a $T = \text{cost.}$, al numero di ioni presenti tra gli elettrodi.

se si considera un elettrolita debole di concentrazione C che ha conduttanza equivalente Λ_C $\left(\Lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{N} \right)$, si può scrivere: $\Lambda_C = \alpha \Lambda^\circ$

In cui α è detto coefficiente di conducibilità

$$\alpha = \frac{\Lambda^\circ}{\Lambda_C}$$

Per soluzioni diluite ($C \leq 10^{-3} \text{ M}$) il coefficiente di conducibilità coincide con il grado di dissociazione

**Per soluzioni diluite ($C \leq 10^{-3}$ M) di elettroliti deboli ($K \leq 10^{-5}$)
il coefficiente di conducibilità coincide con il grado di
dissociazione α**

$$\alpha = \frac{\Lambda^\circ}{\Lambda_C}$$

Quindi per un elettrolita 1 – 1 valente: $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\Lambda_C^2 \cdot C}{\Lambda^\circ(\Lambda^\circ - \Lambda_C)}$$