

CAPITOLO 3

Macromolecole e ioni in soluzioni elettrolitiche: proprietà elettriche

Contenuti:

3.1 Introduzione.....	2
3.2 Interazioni non covalenti	2
3.2.1 Interazioni Coulombiane.....	2
3.2.2 Interazioni carica – dipolo	3
3.2.3 Interazioni di Van der Waals	4
3.2.4 Repulsione di corto raggio.....	5
3.2.5 Potenziale di Lennard–Jones.....	5
3.2.6 Legame a idrogeno	6
3.2.7 Interazioni idrofobiche.....	7
3.2.8 Struttura locale dell’acqua	7
3.2.9 Definizione di superficie molecolare	7
3.2.10 Interazioni ione - popolazione ionica.....	8
3.3 Equazione di Poisson-Boltzmann	8
3.3.1 Linearizzazione e risoluzione per una distribuzione di carica con simmetria sferica	10
3.3.2 Linearizzazione e risoluzione per una soluzione a contatto con una superficie carica equipotenziale piana.....	12
3.4 Interfacce tra superfici elettrificate e soluzioni elettrolitiche.....	16
3.4.1 Modello di Helmholtz-Perrin: doppio strato di carica	17
3.4.2 Modello di Gouy-Chapman: strato diffuso	17
3.4.3 Modello di Stern: strato di esclusione.....	17
3.5 Conduzione elettrica nelle soluzioni ioniche	18
3.5.1 Classificazione dei materiali conduttori elettrici.....	19
3.5.2 Conduzione elettrica: perturbazione di uno stato di equilibrio	19
3.5.3 Modello classico del processo di conduzione ionica	19
3.5.4 Conduttometria di elettroliti e suoi impieghi	25
3.5.5 Dipendenza della conducibilità di un elettrolita da variabili sistemiche e parametri di misura: evidenze sperimentali ed interpretazioni.....	25
Riferimenti bibliografici	29

3.1 Introduzione

Nel capitolo precedente sono stati introdotti, in occasione della trattazione del trasporto attraverso membrane, alcuni concetti relativi a specifiche proprietà elettriche delle soluzioni elettrolitiche. Questi includono la condizione termodinamica di equilibrio, la definizione di potenziale elettrochimico di una specie in soluzione, la legge dell'elettrodifusione, il concetto di solvatazione ionica, ecc. Nel presente capitolo il panorama delle proprietà elettriche di soluzioni elettrolitiche contenenti macromolecole e/o ioni viene ampliato. In particolare, nella prima parte sono brevemente richiamate le principali tipologie di interazioni non covalenti. Successivamente, è presentato uno strumento analitico per la determinazione del potenziale elettrico all'interno di una soluzione ionica (equazione di Poisson-Boltzmann) in condizioni di equilibrio termodinamico. Una soluzione di tale equazione è poi utilizzata successivamente per la descrizione di alcuni modelli per l'interfaccia tra una superficie elettrificata e una soluzione elettrolitica. Infine, il capitolo descrive un processo di non equilibrio in una soluzione ionica, quale quello costituito dalla conduzione elettrica. Si precisa che i termini *soluzione elettrolitica* e *soluzione ionica* saranno utilizzati in questo capitolo e nei successivi indistintamente come sinonimi.

3.2 Interazioni non covalenti

La maggior parte delle macromolecole biologiche sono polimeri lineari in cui le unità che si ripetono sono legate in modo *covalente* tra di loro, ossia presentano una o più coppie di elettroni in comune fra due atomi. Esistono tuttavia in natura anche interazioni di tipo *non covalente*. Esse sono responsabili di molti fenomeni, tra cui, ad esempio, la conformazione tridimensionale delle macromolecole biologiche. Queste interazioni infatti hanno un ruolo fondamentale nel determinare la flessibilità delle macromolecole e le interazioni di esse con altre molecole presenti, ad esempio, all'interno di una cellula. Una possibile classificazione delle interazioni non covalenti è la seguente:

- Interazioni Coulombiane;
- Interazioni carica – dipolo;
- Interazioni di Van der Waals (dipolo – dipolo, dipolo – dipolo indotto, dipolo indotto – dipolo indotto);
- Repulsione di corto raggio;
- Legami a ponti idrogeno;
- Interazioni idrofobiche;
- Interazioni ione - popolazione ionica.

3.2.1 Interazioni Coulombiane

Tali interazioni nascono dalla forza di Coulomb. Si definisce *energia potenziale Coulombiana* U di due cariche q_1 e q_2 nel vuoto poste a distanza r il lavoro necessario per portare le due cariche da distanza infinita alla distanza r :

$$U(r) = -\int_{\infty}^r F_{Coul}(r) dr = -\int_{\infty}^r \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (3.1)$$

Si osserva che quando U è negativa (ossia per cariche di segno opposto), il processo è energeticamente favorito, ed infatti la forza di interazione è attrattiva. L'energia potenziale U varia con il reciproco della distanza tra le cariche e l'interazione colombiana è detta *a lungo raggio*.

Si può facilmente verificare che per due cariche (per esempio due ioni) messe in acqua, tale interazione risulta divisa per la costante dielettrica relativa del mezzo, ossia la costante dielettrica relativa dell'acqua (pari a circa a 80 a temperatura ambiente e in bassa frequenza). Questo *effetto di schermatura* da parte dei dipoli costituenti l'acqua, riduce l'interazione di legame a valori tali da consentire all'agitazione termica di comprometterne la stabilità. In generale, in un mezzo avente permeabilità dielettrica relativa ϵ_r , si ha:

$$U(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{1}{r} \quad (3.2)$$

In realtà, l'efficacia della schermatura da parte delle molecole d'acqua dipende dalla distanza tra gli ioni. Infatti, se gli ioni vengono a trovarsi troppo vicini, non vi sono tra di essi abbastanza molecole d'acqua per mantenere una schermatura pari a quella del bulk. La diminuzione di $U(r)$ dovuta a tale effetto può essere schematizzata con la diminuzione, al diminuire della distanza tra le cariche, di una cosiddetta *costante dielettrica apparente* del mezzo.

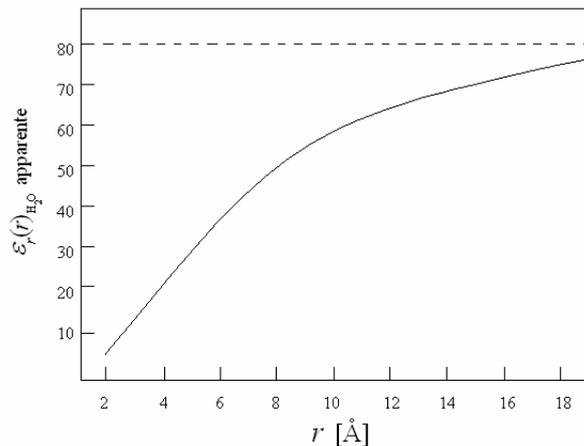


Fig. 3.1. Costante dielettrica relativa apparente dell'acqua in funzione della distanza r tra due cariche ioniche.

La Fig. 3.1 mostra un andamento empirico della costante dielettrica apparente dell'acqua in funzione della distanza tra due cariche ioniche. Tale andamento indica che l'effetto di schermatura tende a scemare per distanze inferiori a pochi Å. Tuttavia, ciò non deve far pensare che l'interazione esercitata quando gli ioni sono molto vicini sia equivalente a quella in cui il vuoto sia il mezzo interposto; infatti altre interazioni sussistono a quelle distanze e la curva perde di significato.

Un altro importante effetto di schermatura presente nelle soluzioni ioniche è dato dall'accumulo, attorno ad ogni particella carica, di ioni di segno opposto (nuvola di controioni) che attenuano l'intensità del campo elettrico.

3.2.2 Interazioni carica – dipolo

Come già discusso nel capitolo 2, in un mezzo condensato si possono avere molecole dotate di un proprio momento di dipolo o molecole in cui esso possa essere indotto da un campo elettrico esterno. Si consideri il caso di molecole con momento di dipolo proprio \vec{P} . Ciascun dipolo sia costituito da due cariche $+q$ e $-q$ poste ad una distanza d . Si consideri inoltre il caso in cui un tale dipolo sia soggetto ad un campo esterno \vec{E} generato da una carica Q (Fig. 3.2). Si definisce *energia potenziale U di interazione* tra il dipolo ed il campo esterno il lavoro necessario per portare le due cariche dipolari nella loro posizione attuale, in presenza del campo esterno.

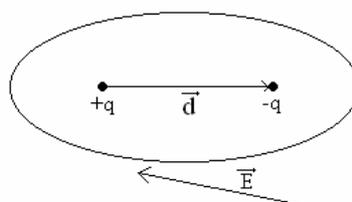


Fig. 3.2. Dipolo interagente con un campo elettrico esterno.

U può essere calcolata come il lavoro per portare una delle due cariche a distanza d dall'altra partendo da una posizione in cui idealmente esse siano sovrapposte:

$$U = \vec{F}_{-q} \cdot \vec{d} = \vec{F}_q \cdot (-\vec{d}) = q \vec{E} \cdot (-\vec{d}) = -(q \vec{d}) \cdot \vec{E} = -\vec{P} \cdot \vec{E} = -|\vec{P}||\vec{E}|\cos\vartheta \quad (3.3)$$

dove \mathcal{G} è l'angolo compreso tra i vettori \vec{P} ed \vec{E} . Sostituendo ad E l'espressione del campo generato da una carica Q , ossia:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{Q}{r^2} \quad (3.4)$$

dove r indica la distanza dal centro della carica Q e ϵ_r la permittività dielettrica relativa del mezzo di cui si considerano i dipoli, si ottiene l'energia potenziale del sistema carica – dipolo:

$$U(r) = \frac{-|P||Q|\cos\mathcal{G}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \quad (3.5)$$

Si ha pertanto che tale energia per grandi distanze r è infinitesima di ordine superiore rispetto a quella Colombiana relativa ad un sistema carica – carica.

3.2.3 Interazioni di Van der Waals

Le forze di Van der Waals sono forze di interazione intermolecolari che agiscono tra dipoli. Si distinguono differenti tipologie di interazione Van der Waals, descritte di seguito.

3.2.3.1 Interazioni dipolo – dipolo

Si considerino due dipoli permanenti \vec{P}_1 e \vec{P}_2 . L'energia potenziale U di interazione tra i due dipoli può essere ricavata come l'energia potenziale di interazione tra uno dei due dipoli, ad esempio \vec{P}_2 , con il campo \vec{E}_1 generato dall'altro dipolo \vec{P}_1 . Analogamente a quanto ricavato per una interazione carica – dipolo, si ottiene la seguente espressione:

$$U = -\vec{P}_2 \cdot \vec{E}_1 \quad (3.6a)$$

L'espressione del campo \vec{E}_1 generato dal dipolo \vec{P}_1 ad una distanza r da esso in un mezzo con permittività dielettrica relativa ϵ_r è la seguente:

$$\vec{E}_1 = -\vec{\nabla} \left(\frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^3} \right) \quad (3.6b)$$

Sostituendo, si ha quindi:

$$U(r) = -\vec{P}_2 \cdot \vec{E}_1 = \frac{-|\vec{P}_1||\vec{P}_2|}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^3} F(\mathcal{G}_1, \varphi_1, \mathcal{G}_2, \varphi_2) \quad (3.7)$$

dove il fattore $F(\mathcal{G}_1, \varphi_1, \mathcal{G}_2, \varphi_2)$ tiene conto della dipendenza dalle reciproche orientazioni dei dipoli.

3.2.3.2 Interazioni dipolo – dipolo indotto

Una molecola con un dipolo permanente \vec{P}_1 può indurre un dipolo \vec{P}_2 in un'altra molecola a seconda della polarizzabilità di quest'ultima. In questo caso, il momento di dipolo indotto ha la stessa direzione del campo

elettrico \vec{E}_1 inducente. Analogamente a quanto ricavato nel caso precedente, l'energia potenziale U di interazione tra \vec{P}_1 e \vec{P}_2 ha la seguente forma:

$$U(r) = \frac{-|\vec{P}_1||\vec{P}_2|}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^3} F(\mathcal{G}) \quad (3.8)$$

dove il fattore $F(\mathcal{G})$ tiene di conto della reciproca orientazione di \vec{P}_2 rispetto a \vec{P}_1 . L'interazione è sempre attrattiva, dato che il dipolo indotto segue istantaneamente (in condizioni ideali) la direzione del dipolo inducente. Inoltre, l'intensità di \vec{P}_2 dipende da quella di \vec{E}_1 nel punto (r, \mathcal{G}) :

$$P_2 = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E_2 = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E_1 F(\mathcal{G}) = \epsilon_0(\epsilon_r - 1) \frac{P_1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^3} F(\mathcal{G}) \quad (3.9)$$

Pertanto, l'energia potenziale di interazione è data da:

$$U(r) = -\frac{\epsilon_0(\epsilon_r - 1)|P_1|^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \frac{F^2(\mathcal{G})}{r^6} \quad (3.10)$$

3.2.3.3 Interazioni dipolo indotto – dipolo indotto (forze di dispersione di London)

Un campo elettrico variabile induce sulle molecole ad esso sottoposte un momento di dipolo fluttuante proporzionale alla loro polarizzabilità. Questo momento di dipolo istantaneo può indurre, a sua volta, un momento di dipolo nelle molecole vicine, dando origine ad un potenziale attrattivo tempo-variante che ha anch'esso dipendenza spaziale di tipo $1/r^6$.

3.2.4 Repulsione di corto raggio

Quando due atomi diventano troppo vicini nasce una forte repulsione tra gli orbitali elettronici che iniziano a sovrapporsi. Tale fenomeno segue il principio di esclusione di Pauli, secondo il quale due particelle indistinguibili, come due elettroni, non possono avere gli stessi numeri quantici, ovvero occupare lo stesso orbitale ed avere lo stesso spin. Tale tipo di repulsione a corto raggio decade come $1/r^{12}$.

3.2.5 Potenziale di Lennard–Jones

Una forma analitica generica comunemente usata per descrivere unitamente sia le interazioni di tipo Van der Waals che quelle a corto raggio è il cosiddetto potenziale di Lennard–Jones:

$$U(r) = U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \quad (3.11)$$

La Fig. 3.3 mostra l'andamento qualitativo di tale funzione $U(r)$.

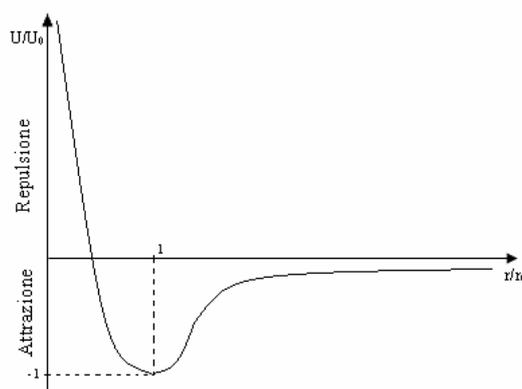


Fig. 3.3. Andamento qualitativo del potenziale di Lennard-Jones.

Tale espressione combina i termini attrattivi (dipendenza dalla sesta potenza di r) e repulsivi (dipendenza dalla dodicesima potenza). Questa forma ha un minimo per $r=r_0$, detto *raggio di Van der Waals*, per il quale vale:

$$U(r_0) = -U_0 \quad (3.12)$$

Assumendo questa forma per le interazioni atomiche non covalenti, gli atomi possono essere descritti come sfere caratterizzate dal loro raggio di Van der Waals. Tale grandezza può essere utilizzata per stimare la distanza mediamente presente tra due atomi interagenti all'equilibrio. Valori tipici per raggi di Van der Waals di alcuni atomi sono i seguenti: H $\sim 1.2 \text{ \AA}$, O $\sim 1.4 \text{ \AA}$, N $\sim 1.6 \text{ \AA}$, C $\sim 2 \text{ \AA}$.

3.2.6 Legame a idrogeno

Un'interazione fondamentale per la struttura e le proprietà dell'acqua (Fig. 3.4) come pure per quelle di molte macromolecole biologiche è il *legame a ponti di idrogeno* (o *legame a idrogeno*). Esso in generale si instaura tra un gruppo polare D-H donatore di protoni (H^+) e un atomo accettore fortemente elettronegativo.

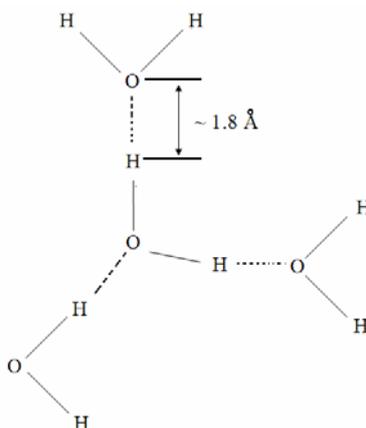


Fig. 3.4. Schematizzazione di legami a idrogeno tra molecole d'acqua.

La distanza tra gli atomi H e A in un legame a idrogeno è inferiore alla somma dei rispettivi raggi di Van der Waals (Fig. 3.5).

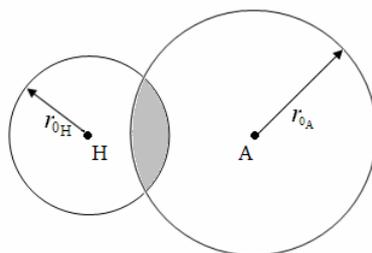


Fig. 3.5. Schematizzazione della sovrapposizione delle sfere di Van der Waals (individuate dai raggi di Van der Waals) in un legame a idrogeno.

I legami a idrogeno sono generalmente indicati con il simbolo $D-H\cdots A$, per indicare la differente natura del legame tra D e H rispetto a quello tra H e A. Tuttavia, la forza dell'interazione tra H e A può talvolta essere intensa quanto quella tra D e H. Il legame è tanto più forte quanto più i tre atomi D, H e A sono allineati.

3.2.7 Interazioni idrofobiche

Un'altra interazione importante è quella che interviene tra gruppi non polari, che, avendo poca affinità con l'acqua (idrofobici), tendono a raggrupparsi tra loro in modo da massimizzare la superficie esclusa dall'acqua. In particolare, quando una molecola non polare viene posta in acqua, la rete di legami a idrogeno dell'acqua viene disgregata. Infatti, le molecole d'acqua si riorganizzano intorno al soluto e costruiscono una sorta di gabbia detta *shell di idratazione*, al fine di ricostruire i legami rotti. Le interazioni idrofobiche sono paragonabili in termini energetici ai legami a idrogeno.

3.2.8 Struttura locale dell'acqua

La struttura dell'acqua differisce da quella che sarebbe dovuta semplicemente a tanti dipoli che interagiscono elettricamente. Infatti, come ricordato sopra, le molecole d'acqua interagiscono tra loro anche attraverso legami a idrogeno. Pertanto, può essere utile considerare le molecole d'acqua come parzialmente organizzate in una sorta di *rete*. Eventuali azioni che tendano a distruggere questa rete richiedono quindi una determinata energia. Nel momento in cui si considerano degli ioni presenti in soluzione, diventa essenziale studiare l'organizzazione locale che essi inducono nel mezzo. Essendo portatori di carica elettrica, essi provocano un riorientamento dei dipoli d'acqua più vicini. In particolare, tali dipoli vanno a costituire una nuvola di idratazione (*shell di idratazione*) intorno allo ione. Il numero dei dipoli che sono geometricamente ammessi a circondare uno ione è detto *numero di coordinazione*. Invece, il numero di dipoli che circondano effettivamente un esemplare di una specie ionica è detto *numero di solvatazione* (di solito inferiore a quello di coordinazione). Il termine *solvatazione* descrive l'insieme delle interazioni tra un elemento in soluzione e le molecole del solvente. A causa di questo fenomeno le forze attrattive tra gli elementi di un elettrolita vengono indebolite dalle molecole d'acqua circostanti, favorendo in tal modo la sua *dissociazione elettrolitica*.

3.2.9 Definizione di superficie molecolare

Il concetto di *superficie di una molecola* è di grande importanza poichè su scala microscopica le interazioni avvengono molto spesso attraverso le superfici piuttosto che attraverso i volumi. Come definire la superficie di una molecola? Un primo criterio si basa sulla definizione del raggio di Van der Waals. In particolare, la cosiddetta *superficie di Van der Waals* di una molecola è definita come l'involuppo delle sfere di Van der Waals relative agli atomi che costituiscono la molecola stessa (Fig. 3.6).

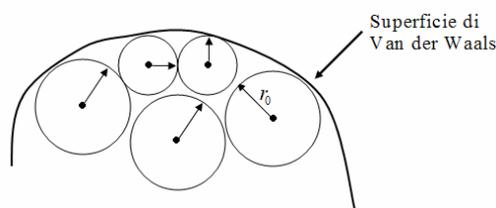


Fig. 3.6. Schematizzazione di una porzione di superficie di Van der Waals.

Un secondo modo di definire la superficie molecolare fu introdotto da Connolly per molecole immerse in un solvente. Dal punto di vista delle interazioni molecola-solvente la regione di confine di una molecola è definibile come quella oltre la quale una molecola *probe* (*sonda*) di solvente non può arrivare. In tale ottica, si definisce *superficie di Connolly* il luogo dei punti descritto da una sfera, di raggio pari al raggio medio di una molecola del solvente, che scorre sulla molecola di interesse (Fig. 3.7).

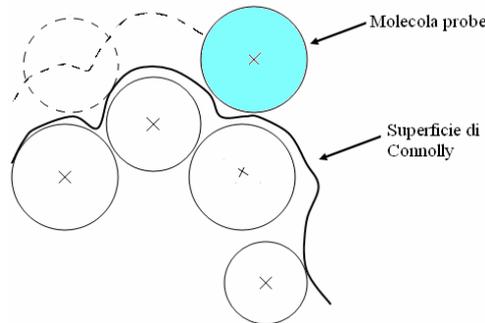


Fig. 3.7. Schematizzazione di una porzione di superficie di Connolly.

3.2.10 Interazioni ione - popolazione ionica

Quando uno ione viene immerso in una soluzione preesistente, esso non interagisce solo con il solvente, ma anche con gli ioni che si trovano già in soluzione. Le interazioni tra un singolo ione e il resto della popolazione ionica possono essere descritte mediante il *modello di Debye-Hückel*, che sarà presentato nella sezione finale di questo capitolo a proposito della conduzione ionica in una soluzione.

3.3 Equazione di Poisson-Boltzmann

L'equazione di Poisson-Boltzmann rappresenta lo strumento più indicato per la determinazione della distribuzione del potenziale elettrico all'interno di una soluzione ionica. Essa deriva dal *teorema di Gauss* (capitolo 2):

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \quad (3.13)$$

dove $\vec{D}(\vec{r})$ e $\rho(\vec{r})$ indicano il vettore spostamento dielettrico e la densità di carica libera, rispettivamente, nel punto individuato del vettore posizione \vec{r} (brevemente: il punto \vec{r}). Per un dielettrico lineare ed isotropo in caso statico o lentamente variabile, è immediato ricavare dalla Eq. (3.13) la seguente *equazione di Poisson*:

$$\vec{\nabla} \cdot [\epsilon_{r(\vec{r})} \vec{\nabla} \varphi(\vec{r})] = -\frac{1}{\epsilon_0} \rho(\vec{r}) \quad (3.14)$$

dove $\varphi(\vec{r})$ indica il potenziale elettrico nel punto \vec{r} . La densità di carica libera $\rho(\vec{r})$ è data dalla densità ionica totale (numero di ioni per unità di volume) moltiplicata per la carica di tali ioni. Pertanto, ipotizzando che nel punto \vec{r} siano presenti $n_{i(\vec{r})}$ ioni per unità di volume, corrispondenti ad una concentrazione (moli/litro) $c_i = n_i/N_a$ (essendo N_a il numero di Avogadro) e aventi ciascuno una carica $z_i e$ (essendo e la carica dell'elettrone e z_i la valenza dello ione) si ha:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_{i(\vec{r})} z_i e = \sum_i c_{i(\vec{r})} N_a z_i e \quad (3.15)$$

Inoltre, la densità di carica può essere espressa anche in funzione della concentrazione di *bulk* (volume a distanza idealmente infinita) degli ioni in soluzione e del potenziale elettrico nel punto \vec{r} . Se assumiamo che

la soluzione sia all'equilibrio, possiamo esprimere tale legame secondo una forma che deriva dalla seguente distribuzione statistica di Boltzmann della concentrazione:

$$c_i(\vec{r}) = c_i^{bulk} e^{-\frac{z_i e \varphi(\vec{r})}{K_B T}} \quad (3.16)$$

dove K_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura assoluta e c_i^{bulk} è la concentrazione di bulk della specie i -esima. L'Eq. (3.16) è valida nelle seguenti ipotesi: la soluzione sia all'equilibrio termodinamico, gli ioni siano assimilabili a cariche puntiformi, le interazioni fra gli ioni nel bulk siano trascurabili e gli ioni abbiano moti browniani per effetto dell'agitazione termica. Il fattore $z_i e \varphi(\vec{r})$ rappresenta il lavoro necessario per portare la carica della specie i -esima dal punto \vec{r} al bulk ($r \rightarrow \infty$), dove si assume nullo il potenziale ($\varphi_{(r \rightarrow \infty)} = 0$).

Pertanto, l'espressione della densità di carica diventa:

$$\rho(\vec{r}) = e N_a \sum_i c_i^{bulk} z_i e^{-\frac{z_i e \varphi(\vec{r})}{K_B T}} \quad (3.17)$$

Ne risulta, quindi, la seguente espressione della *equazione di Poisson-Boltzmann*:

$$\vec{\nabla} \cdot [\varepsilon_{r(\vec{r})} \vec{\nabla} \varphi(\vec{r})] = -\frac{1}{\varepsilon_0} e N_a \sum_i c_i^{bulk} z_i e^{-\frac{z_i e \varphi(\vec{r})}{K_B T}} \quad (3.18)$$

Osservazione:

Per comodità si definisce spesso il seguente potenziale adimensionale Φ :

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{e \varphi(\vec{r})}{K_B T} \quad (3.19)$$

Si ottiene quindi

$$\rho(\vec{r}) = e N_a \sum_i c_i^{bulk} z_i e^{-z_i \Phi(\vec{r})} \quad (3.20)$$

e la seguente espressione della equazione di Poisson-Boltzmann:

$$\vec{\nabla} \cdot [\varepsilon_{r(\vec{r})} \vec{\nabla} \Phi(\vec{r})] = -\frac{1}{\varepsilon_0} \frac{e^2 N_a}{K_B T} \sum_i c_i^{bulk} z_i e^{-z_i \Phi(\vec{r})} \quad (3.21)$$

Osservazione:

nel caso particolare in cui in soluzione vi sia un solo elettrolita e di tipo monovalente, l'Eq. () diventa:

$$\vec{\nabla} \cdot [\varepsilon_{r(\vec{r})} \vec{\nabla} \varphi(\vec{r})] = -\frac{1}{\varepsilon_0} e N_a c_i^{bulk} \left(e^{-\frac{e \varphi(\vec{r})}{K_B T}} - e^{\frac{e \varphi(\vec{r})}{K_B T}} \right) = \frac{2}{\varepsilon_0} e N_a c_i^{bulk} \sinh \left[\frac{e \varphi(\vec{r})}{K_B T} \right] \quad (3.22)$$

dove \sinh rappresenta la funzione *seno iperbolico* ($\sinh(y) = \frac{e^y - e^{-y}}{2}$).

Osservazione:

spesso si assume la proprietà di *elettroneutralità del bulk*: se in soluzione sono presenti ioni che derivano dalla dissociazione elettrolitica di uno o più sali, la carica netta nel bulk è nulla, ossia:

$$\sum_i e z_i N_a c_i^{bulk} = 0 \quad (3.23)$$

Questa semplice condizione consente, note le proprietà dei sali in soluzione, di ricavare la concentrazione di uno ione in funzione dello ione complementare. E' opportuno sottolineare che il bulk è assunto talmente grande (serbatoio o reservoir idealmente infinito) che la distribuzione di carica al suo interno non subisce variazioni.

L'equazione di Poisson–Boltzmann non può essere risolta analiticamente che in rarissimi casi. Essa è pertanto risolta tipicamente per via numerica. Si descrivono di seguito due casi in cui la soluzione analitica dell'equazione linearizzata è nota: il caso di una soluzione elettrolitica con una distribuzione di carica a simmetria sferica e il caso di una soluzione elettrolitica a contatto con una superficie carica equipotenziale piana.

3.3.1 Linearizzazione e risoluzione per una distribuzione di carica con simmetria sferica

Si consideri una soluzione elettrolitica avente una distribuzione di carica con simmetria sferica. L'equazione di Poisson per un problema a simmetria sferica assume la seguente espressione:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi(r)}{dr} \right) = - \frac{\rho(r)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (3.24)$$

Per poter utilizzare la versione dell'equazione di Poisson–Boltzmann in cui il termine esponenziale di Boltzmann sia linearizzato, è necessario assumere la seguente *ipotesi restrittiva*:

$$\frac{z_i e \varphi(r)}{K_B T} \ll 1 \quad (3.25)$$

ovvero:

$$\Phi_{(r)} \ll 1 \quad (3.26)$$

Questa assunzione in pratica corrisponde ad una situazione in cui il soluto non sia eccessivamente carico. Sulla base di essa, espandendo in serie Taylor, arrestata al primo ordine, l'esponenziale di Boltzmann, si ottiene facilmente:

$$\rho_{(r)} = N_a \sum_i c_i^{bulk} z_i e - N_a \sum_i \frac{c_i^{bulk} z_i^2 e^2 \varphi(r)}{K_B T} \quad (3.27)$$

Il primo termine della precedente relazione è nullo per la condizione di elettroneutralità, così si ottiene:

$$\rho_{(r)} = -N_a \sum_i \frac{c_i^{bulk} z_i^2 e^2 \varphi(r)}{K_B T} \quad (3.28)$$

L'equazione di Poisson-Boltzmann linearizzata per una distribuzione di carica con simmetria sferica assume pertanto la forma:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi_{(r)}}{dr} \right) = \left[\frac{N_a}{\varepsilon_0 \varepsilon_r K_B T} \sum_i c_i^{bulk} z_i^2 e^2 \right] \varphi_{(r)} \quad (3.29)$$

Il termine in parentesi nel membro di destra può essere incorporato in una costante indicata con \aleph^2 , dove \aleph è chiamato *parametro di Debye*:

$$\aleph = \sqrt{\frac{N_a}{\varepsilon_0 \varepsilon_r K_B T} \sum_i c_i^{bulk} z_i^2 e^2} \quad (3.30)$$

L'Eq. (3.29) così assume la seguente forma:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi_{(r)}}{dr} \right) = \aleph^2 \varphi_{(r)} \quad (3.31)$$

Per risolvere tale equazione, essa può essere semplificata ulteriormente introducendo una nuova variabile ausiliaria $\alpha_{(r)}$, scrivendo il potenziale in tal modo:

$$\varphi_{(r)} = \frac{\alpha_{(r)}}{r} \quad (3.32)$$

Quindi:

$$\frac{d\varphi_{(r)}}{dr} = -\frac{\alpha_{(r)}}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{d\alpha_{(r)}}{dr} \quad (3.33)$$

Pertanto, l'Eq. (3.31) assume la seguente forma:

$$\frac{d^2 \alpha_{(r)}}{dr^2} = \aleph^2 \alpha_{(r)} \quad (3.34)$$

la cui soluzione generale è:

$$\alpha_{(r)} = A e^{-\aleph r} + B e^{\aleph r} \quad (3.35)$$

che può essere scritta anche come:

$$\varphi_{(r)} = A \frac{e^{-\aleph r}}{r} + B \frac{e^{\aleph r}}{r} \quad (3.36)$$

La condizione al contorno da imporre è:

$$\varphi = 0 \quad \text{per } r \rightarrow \infty \quad (3.37)$$

il che implica $B=0$. Quindi:

$$\varphi_{(r)} = A \frac{e^{-\aleph r}}{r} \quad (3.38)$$

Per valutare la costante di integrazione A si consideri un'altra *ipotesi restrittiva*: si assuma che la soluzione elettrolitica in oggetto sia così *diluita* che, in media, gli ioni siano così lontani tra loro che il campo di interazione interionico sia trascurabile. Inoltre, lo ione centrale sia considerato come una carica puntuale. Quindi, il potenziale vicino a tale ione (ossia per $r \rightarrow 0$) sia semplicemente quello dovuto ad una carica puntuale isolata $z_{ic}e$:

$$\text{per } r \rightarrow 0 \quad \varphi_{(r)} = \frac{z_{ic}e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (3.39)$$

Quindi si ha:

$$\text{per } r \rightarrow 0 \quad \frac{z_{ic}e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} = A \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (3.40)$$

Inoltre, per $r \rightarrow 0$ si ha che $e^{-\kappa r} \rightarrow 1$ e quindi.

$$A = \frac{z_{ic}e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (3.41)$$

In conclusione, la soluzione dell'equazione linearizzata di Poisson-Boltzmann per una distribuzione di carica con simmetria sferica è la seguente:

$$\varphi_{(r)} = \frac{z_{ic}e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (3.42)$$

3.3.2 Linearizzazione e risoluzione per una soluzione a contatto con una superficie carica equipotenziale piana

Consideriamo adesso una superficie carica equipotenziale (superficie elettrificata) piana a contatto una soluzione elettrolitica. La determinazione della distribuzione di equilibrio del potenziale elettrico all'interno di un sistema di questo tipo è di estremo interesse per lo studio delle proprietà elettriche di molti sistemi biologici (ad esempio interfacce tra tessuti carichi superficialmente e fluidi extracellulari) e di molti sistemi biomedicali (ad esempio bioelettrodi immersi in fluidi corporei), come sarà descritto in questo capitolo ed in altri successivi.

Si consideri una porzione ideale di volume della soluzione a forma di lamina parallela alla superficie equipotenziale, posta ad una distanza x da essa ed in assenza di qualsiasi trasferimento di carica tra la superficie e la soluzione (Fig. 3.8). In virtù della geometria del sistema, i valori puntuali di tutte le grandezze in oggetto saranno espressi come funzione della sola variabile x .

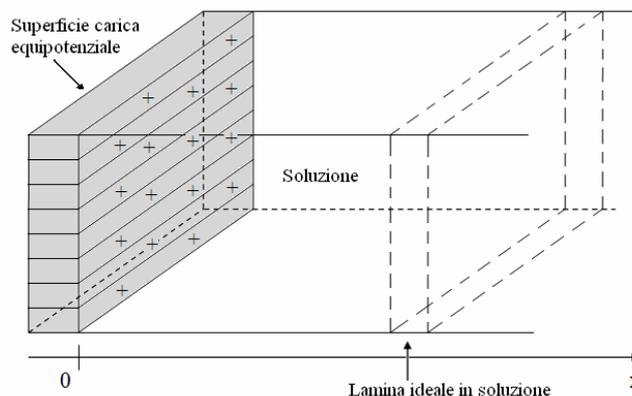


Fig. 3.8. Superficie carica equipotenziale immersa in una soluzione elettrolitica.

La densità di carica $\rho_{(x)}$ può essere espressa in due modi:

1) in termini dell'equazione di Poisson, che, per la componente x in coordinate rettangolari è data da:

$$\rho_{(x)} = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{d^2 \varphi_{(x)}}{dx^2} \quad (3.43)$$

dove $\varphi_{(x)}$ è il potenziale elettrico in corrispondenza della lamina ideale in x , avendo scelto come riferimento a potenziale nullo il bulk della soluzione, supposto infinitamente lontano dalla superficie carica:

$$\varphi_{(x)} \rightarrow 0 \text{ per } x \rightarrow +\infty \quad (3.44)$$

2) in termini della distribuzione di Boltzmann:

$$\rho_{(x)} = N_a \sum_i c_{i(x)} z_i e = N_a \sum_i c_i^{bulk} z_i e e^{-\frac{z_i e \varphi_{(x)}}{K_B T}} \quad (3.45)$$

Dalle Eq. (3.43) e (3.45) si ottiene l'equazione di Poisson-Boltzmann per il sistema considerato:

$$\frac{d^2 \varphi_{(x)}}{dx^2} = -\frac{N_a}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i c_i^{bulk} z_i e e^{-\frac{z_i e \varphi_{(x)}}{K_B T}} \quad (3.46)$$

Per risolvere tale equazione, si utilizza la seguente trasformazione:

$$\frac{d^2 \varphi_{(x)}}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\varphi_{(x)}} \left(\frac{d\varphi_{(x)}}{dx} \right)^2 \quad (3.47)$$

Questa identità può essere utilizzata nella equazione differenziale (3.46) per dare:

$$\frac{d}{d\varphi_{(x)}} \left(\frac{d\varphi_{(x)}}{dx} \right)^2 = -\frac{2N_a}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i c_i^{bulk} z_i e e^{-\frac{z_i e \varphi_{(x)}}{K_B T}} \quad (3.48)$$

e quindi:

$$d \left(\frac{d\varphi_{(x)}}{dx} \right)^2 = -\frac{2N_a}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i c_i^{bulk} z_i e e^{-\frac{z_i e \varphi_{(x)}}{K_B T}} d\varphi_{(x)} \quad (3.49)$$

Integrando l'Eq (3.49), si ottiene:

$$\left(\frac{d\varphi_{(x)}}{dx} \right)^2 = \frac{2N_a K_B T}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i c_i^{bulk} e^{-\frac{z_i e \varphi_{(x)}}{K_B T}} + \text{costante} \quad (3.50)$$

La costante di integrazione può essere valutata assumendo che, in profondità nel bulk della soluzione, ossia per $x \rightarrow +\infty$, valgono entrambe le seguenti condizioni al contorno:

$$\text{per } x \rightarrow +\infty \quad \begin{cases} \varphi_{(x)} = 0 \\ \frac{d\varphi_{(x)}}{dx} = 0 \end{cases} \quad (3.51)$$

Sotto queste condizioni, si ha:

$$\text{costante} = -\frac{2N_a K_B T}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i c_i^{bulk} \quad (3.52)$$

e quindi:

$$\left(\frac{d\varphi_{(x)}}{dx} \right)^2 = \frac{2N_a K_B T}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i c_i^{bulk} \left(e^{-\frac{z_i e \varphi_{(x)}}{K_B T}} - 1 \right) \quad (3.53)$$

Inoltre si consideri il caso più semplice di una sola specie ionica in soluzione:

$$|z_+| = |z_-| = z \quad (3.54)$$

Quindi l'Eq. (3.53) diviene:

$$\left(\frac{d\varphi_{(x)}}{dx} \right)^2 = \frac{2N_a K_B T}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} c^{bulk} \left(e^{\frac{ze\varphi_{(x)}}{K_B T}} - 1 + e^{-\frac{ze\varphi_{(x)}}{K_B T}} - 1 \right) \quad (3.55)$$

ossia:

$$\left(\frac{d\varphi_{(x)}}{dx} \right)^2 = \frac{2N_a K_B T}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} c^{bulk} \left(e^{\frac{ze\varphi_{(x)}}{2K_B T}} - e^{-\frac{ze\varphi_{(x)}}{2K_B T}} \right)^2 \quad (3.56)$$

Dalla definizione di seno iperbolico di una generica variabile y :

$$\sinh(y) = \frac{e^y - e^{-y}}{2} \quad (3.57)$$

l'Eq. (3.56) diviene:

$$\left(\frac{d\varphi_{(x)}}{dx} \right)^2 = \frac{8N_a K_B T}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} c^{bulk} \sinh^2 \left(\frac{ze\varphi_{(x)}}{2K_B T} \right) \quad (3.58)$$

Dall'Eq. (3.58), si ottiene $d\varphi/dx$ estraendo la radice quadrata di entrambi i membri. Per decidere quale radice sia ammissibile, ricordiamo che in prossimità della superficie caricata positivamente si ha $\varphi_{(x=0)} > 0$, mentre nel bulk si ha $\varphi_{(x \rightarrow \infty)} = 0$. Quindi, per $x \geq 0$ la derivata deve essere negativa. Pertanto, solo la radice negativa dell'Eq. (3.58) ha significato fisico, ossia:

$$\frac{d\varphi_{(x)}}{dx} = -\sqrt{\frac{8N_a K_B T c^{bulk}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}} \sinh\left(\frac{ze\varphi_{(x)}}{2K_B T}\right) \quad (3.59)$$

Linearizzazione:

L'Eq. (3.59) può essere semplificata linearizzando il termine seno iperbolico. Tale approssimazione è lecita nella stessa *ipotesi restrittiva* adottata per la risoluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann nel caso di distribuzione di carica con simmetria sferica (Eq. (3.24)-(3.25)), ossia per un soluto non eccessivamente carico:

$$\frac{ze\varphi_{(x)}}{K_B T} \ll 1 \quad (3.60)$$

Si ha quindi:

$$\sinh\left(\frac{ze\varphi_{(x)}}{2K_B T}\right) \cong \frac{ze\varphi_{(x)}}{2K_B T} \quad (3.61)$$

da cui:

$$\frac{d\varphi_{(x)}}{dx} \cong -\sqrt{\frac{8N_a K_B T c^{bulk}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}} \frac{ze\varphi_{(x)}}{2K_B T} = -\sqrt{\frac{2N_a c^{bulk} (ze)^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r K_B T}} \varphi_{(x)} \quad (3.62)$$

Nel secondo membro di tale equazione si riconosce la presenza del fattore definito precedentemente come *parametro di Debye* \aleph (Eq. (3.30)). Pertanto:

$$\frac{d\varphi_{(x)}}{dx} = -\aleph \varphi_{(x)} \quad (3.63)$$

Integrando, si ottiene:

$$\varphi_{(x)} = \varphi_0 e^{-\aleph x} \quad (3.64)$$

dove φ_0 è il valore del potenziale sulla superficie equipotenziale in $x = 0$.

Il potenziale elettrico $\varphi_{(x)}$ ha un decadimento esponenziale il cui parametro caratteristico è la cosiddetta *lunghezza di Debye*:

$$\lambda_D = 1/\aleph \quad (3.65)$$

Pertanto, per il sistema preso in esame si ha un andamento spaziale del potenziale analogo a quello rappresentato qualitativamente in Fig. 3.9.

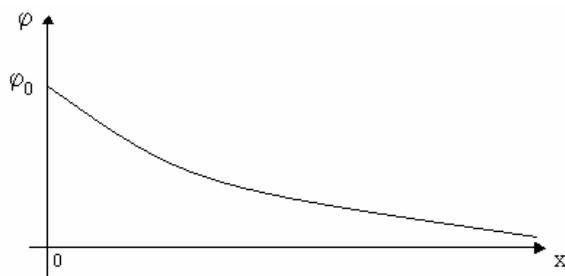
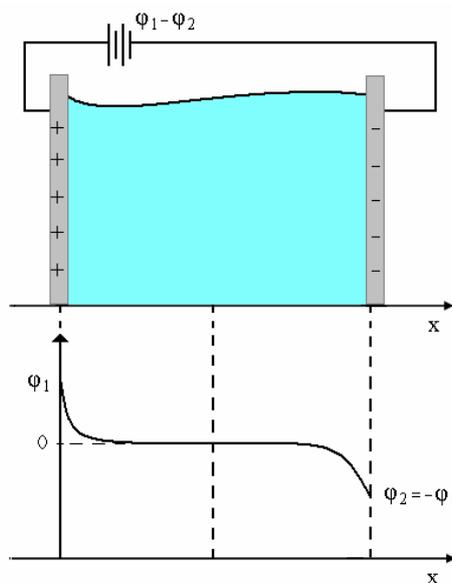


Fig. 3.9. Andamento spaziale qualitativo del potenziale elettrico.

E' utile infine estendere il risultato appena ricavato ad un sistema costituito da una soluzione a contatto con due superfici equipotenziali, piane, parallele, aventi carica opposta e posizionate alle estremità della soluzione stessa (Fig. 3.10). Ad esempio, questo può essere il caso di una coppia di elettrodi sottoposta ad una data differenza di potenziale elettrico. Si assuma che la soluzione possa ancora essere idealmente ritenuta con estensione infinita; nella pratica, tale condizione si tradurrà nel prendere in considerazione una soluzione con estensione molto maggiore rispetto all'altezza delle due superfici equipotenziali estreme. Assumendo ancora un potenziale di riferimento nullo nel bulk della soluzione (ossia nella sua porzione centrale, intermedia tra le superfici caricate) è immediato ricavare che il potenziale elettrico all'interno della soluzione assume l'andamento rappresentato in Fig. 3.10.

Fig. 3.10. Andamento qualitativo del potenziale elettrico all'interno di una soluzione a contatto con due superfici equipotenziali, piane, parallele e sottoposte ad una differenza di potenziale $\varphi_1 - \varphi_2$.

3.4 Interfacce tra superfici elettrificate e soluzioni elettrolitiche

Si consideri l'interfaccia tra una superficie elettrificata (superficie carica) ed una soluzione elettrolitica, ossia l'interfaccia tra la soluzione ionica e la superficie carica equipotenziale del sistema analizzato nella sezione precedente. Ci si prefigge in questa sezione lo scopo di esaminare più da vicino (anche se molto brevemente ed in modo qualitativo) le caratteristiche elettriche a livello microscopico di un'interfaccia elettrificata, trascurate nella trattazione precedente. Così come menzionato a proposito della soluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann, lo studio delle proprietà elettriche di interfacce di questo tipo risulta rilevante per indagini sia su sistemi biologici (ad esempio interfacce tessuto/fluido) sia su sistemi biomedicali (ad esempio bioelettrodi usati a contatto con fluidi corporei). Lo studio di tali interfacce elettrificate implica una indagine sulla distribuzione che viene ad essere assunta dalle cariche presenti in soluzione, in prossimità dell'interfaccia stessa. Esistono a tale riguardo alcuni modelli, di seguito riportati.

3.4.1 Modello di Helmholtz-Perrin: doppio strato di carica

Il primo modello riguardante la distribuzione delle cariche all'interfaccia risale a Helmholtz e Perrin (~1880). Basandosi su misure di elettrocapillarità, essi proposero che le cariche sulla superficie richiamano dalla soluzione una carica netta uguale e contraria, che va a distribuirsi ad una distanza fissa, come se si trattasse dell'armatura di un condensatore. Pertanto si origina un cosiddetto *doppio strato di carica*. Secondo questo modello dunque l'interfaccia si comporta come un condensatore, a capacità costante (Fig. 3.11).

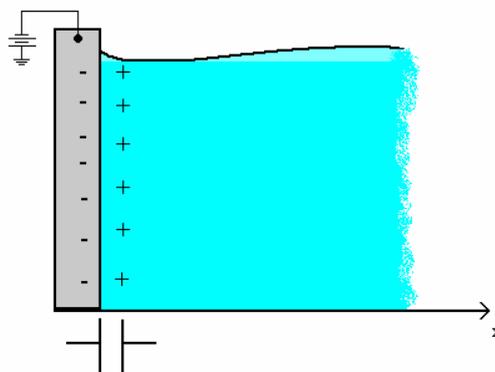


Fig. 3.11. Schematizzazione di un doppio strato di carica presso l'interfaccia tra una superficie elettrificata ed una soluzione elettrolitica.

3.4.2 Modello di Gouy-Chapman: strato diffuso

Misure più accurate successive agli studi di Helmholtz e Perrin rivelarono che un modello a capacità costante non poteva essere accettabile. Ciò poteva significare che il doppio strato non ha spessore costante o che la struttura è in realtà più complicata. L'approccio seguito da Gouy e Chapman (~1910) consiste nell'assumere gli ioni come cariche puntiformi, la cui distribuzione in soluzione segua la statistica di Boltzmann. Ne risulta che, in accordo con la soluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann ricavata precedentemente, il profilo di carica non è in generale concentrato ad una distanza fissa dalla superficie elettrificata, ma diffonde gradualmente nella soluzione, dando luogo ad un cosiddetto *strato diffuso*. Al crescere della differenza di potenziale tra la superficie elettrificata e il bulk della soluzione, naturalmente aumenta la quantità di carica netta che dalla soluzione tende a raccogliersi ad una distanza fissa dalla superficie.

3.4.3 Modello di Stern: strato di esclusione

Stern (~1924) propose una sintesi dei due modelli precedenti, liberandosi tuttavia dall'ipotesi che gli ioni, almeno quelli nelle vicinanze della superficie elettrificata, siano assimilabili a cariche puntiformi. Infatti, tale assunzione implicherebbe, trascurando le dimensioni ioniche, la possibile migrazione presso l'interfaccia di un numero irrealisticamente elevato di ioni, specialmente ad elevati potenziali. Per superare tale lacuna, il modello di Stern prevede che gli ioni non possano giungere vicini alla superficie più di una distanza critica, delimitante il cosiddetto *strato di esclusione*. Oltre tale strato il modello continua ad adottare una distribuzione di tipo *strato diffuso*. Pertanto, tale modello prevede che, allontanandosi dall'interfaccia, il potenziale elettrico subisca un decadimento inizialmente lineare, come avviene in un condensatore a facce piane parallele (secondo il modello di Helmholtz-Perrin), seguito poi da un decadimento esponenziale (secondo il modello di Gouy-Chapman) come previsto dalla soluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann. La situazione è schematizzata in Fig. 3.12.

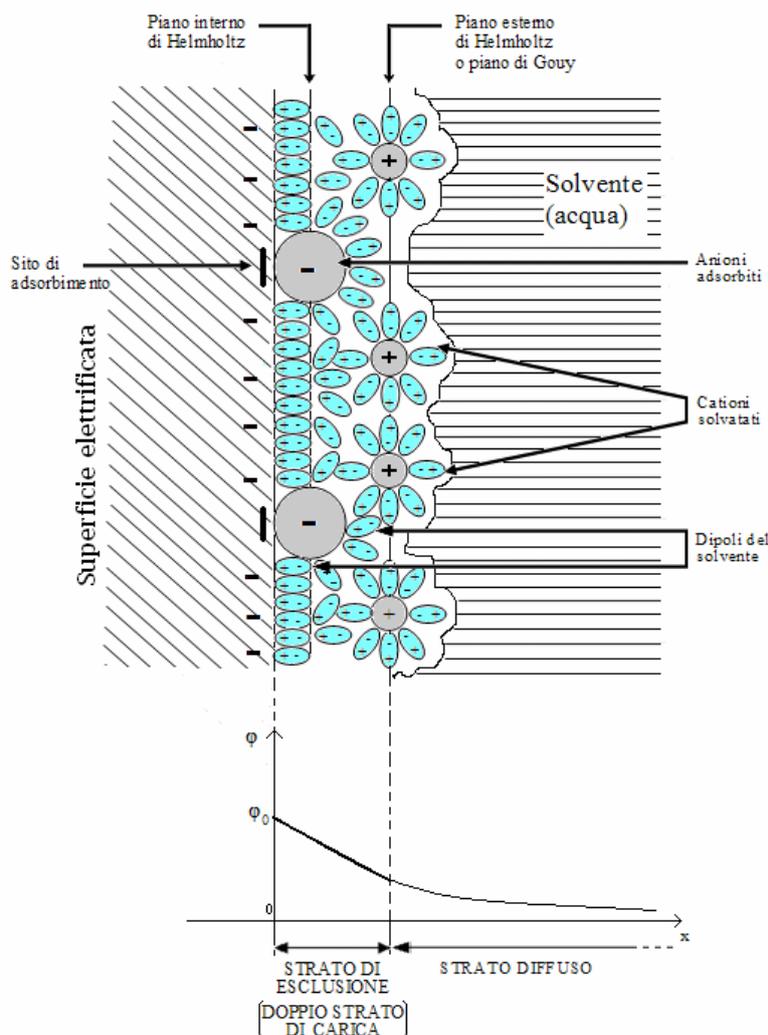


Fig. 3.12. Rappresentazione schematica del modello di Stern per un'interfaccia tra una superficie elettrificata ed una soluzione elettrolitica e relativo andamento qualitativo del potenziale elettrico.

Lo strato di esclusione coincide con il doppio strato di carica del modello di Helmholtz-Perrin e ad esso pertanto corrisponde una certa capacità. Nello strato diffuso, invece, la carica decade esponenzialmente (così come la concentrazione ionica ed il potenziale). In tale strato diffuso sono presenti ioni corredati dalla propria nuvola di idratazione, le cui dimensioni impediscono a tali ioni di avvicinarsi alla superficie carica oltre una certa soglia, che delimita lo strato di esclusione. L'estensione dello strato diffuso è definita in pratica dalla costante di spazio dell'esponenziale derivante dalla soluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann, ossia dalla lunghezza di Debye $1/\chi$ (introdotta precedentemente). Inoltre, come evidenziato in Fig. 3.12, il modello prevede che lo strato di esclusione (che ospita i dipoli del solvente) eventualmente possa ospitare al suo interno anche degli ioni che abbiano una carica dello stesso segno di quella della superficie e che siano privi della nuvola di idratazione. Tali ioni sono *adsorbiti* sulla superficie carica in prossimità di specifici siti di adsorbimento aventi alta affinità con tali ioni. Conseguentemente, lo strato di esclusione può essere diviso ulteriormente in due regioni, individuate dai cosiddetti *piano interno di Helmholtz* e *piano esterno di Helmholtz* (o *piano di Gouy*). Il piano interno passa per i centri degli ioni adsorbiti, mentre il piano esterno passa per i centri degli ioni solvatati più vicini alla superficie elettrificata (Fig. 3.12).

3.5 Conduzione elettrica nelle soluzioni ioniche

A differenza delle sezioni precedenti, relative a soluzioni ioniche in condizioni di equilibrio, la presente sezione descrive un processo di non equilibrio, quale la conduzione elettrica. Lo studio delle proprietà di conduzione di soluzioni ioniche riveste una particolare importanza per l'indagine di numerosi fenomeni

bioelettrici, come ad esempio nel caso di correnti elettriche che siano impresse all'interno di un organismo da campi elettrici applicati a fluidi intra- e/o extra- cellulari.

3.5.1 Classificazione dei materiali conduttori elettrici

Dividendo le differenti tipologie di materiali in base alle rispettive proprietà di conduzione elettrica, è possibile individuare le seguenti categorie principali:

1. *Corpi non conduttori o isolanti*: materiali nei quali sostanzialmente non scorre corrente, anche se sottoposti a campi elettrici elevati. Frequentemente vengono classificati come isolanti elettrici i mezzi che presentano una resistività superiore a $10^{11} \Omega\text{cm}$ (tuttavia l'indicazione di tale ordine di grandezza può variare secondo differenti classificazioni, anche a seconda del contesto, non essendo definibile una soglia in senso stretto).
2. *Conduttori di I classe o materiali conduttori di elettroni*: includono metalli, materiali con carbonio e alcuni ossidi. Il passaggio di corrente nei conduttori di I classe è affidato agli elettroni. La resistività dei conduttori di I classe varia tipicamente tra 10^{-6} e $10^{-3} \Omega\text{cm}$; il coefficiente di temperatura della conducibilità è tipicamente negativo, cioè la conducibilità elettrica diminuisce con l'aumento della temperatura.
3. *Semiconduttori*: includono alcuni semimetalli, composti intermetallici, sali, composti organici. La corrente è trasportata da elettroni e lacune. Sono materiali la cui conducibilità elettrica è intermedia tra quella dei metalli e quella degli isolanti; la loro resistività varia in un range ampio, tipicamente da 10^{-5} a $10^5 \Omega\text{cm}$. Il coefficiente di temperatura della conducibilità è tipicamente positivo.
4. *Conduttori di II classe, o conduttori ionici*: sostanze nelle quali la corrente elettrica è trasportata da ioni. Includono sali solidi ($10^3 \leq \rho \leq 10^8 \Omega\text{cm}$), miscele ioniche ($10^{-1} \leq \rho \leq 10 \Omega\text{cm}$) e soluzioni di elettroliti ($1 \leq \rho \leq 10^6 \Omega\text{cm}$). Il coefficiente di temperatura della conducibilità è tipicamente positivo.
5. *Conduttori misti*: materiali che combinano proprietà di conduzione elettronica e ionica. Il valore della conducibilità e il segno del coefficiente di temperatura della conducibilità dipendono dalla composizione del materiale e dalla temperatura.

3.5.2 Conduzione elettrica: perturbazione di uno stato di equilibrio

Una soluzione ionica è all'equilibrio se si verifica l'assenza di gradienti nelle variabili intensive che caratterizzano il sistema. La condizione di equilibrio implica pertanto: temperatura costante ($\nabla T = 0$), pressione costante ($\nabla P = 0$), potenziale elettrico costante ($\nabla \phi = 0$), potenziale chimico costante ($\nabla \mu = 0$). Se una di queste condizioni non viene rispettata, nel sistema si verificano processi di diffusione termica, conduzione elettrica o diffusione di massa. In generale, come descritto nel capitolo 3, la soluzione non sarà in equilibrio se al suo interno sono presenti gradienti di potenziale elettrochimico. Nel caso della conduzione elettrica la forza motrice di interesse è naturalmente il gradiente del potenziale elettrico $\nabla \phi$.

3.5.3 Modello classico del processo di conduzione ionica

La proprietà di conduzione elettrica di una soluzione ionica sono espresse, come per un qualsiasi mezzo, dalla sua *conducibilità specifica* (o semplicemente *conducibilità*) σ , che coincide con il reciproco della sua *resistenza specifica* (o semplicemente *resistività*) ρ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.66)$$

La conducibilità è tipicamente misurata in riferimento ad una quantità di soluzione situata tra due facce opposte di un cubo di spigolo 1 cm, venendo quindi espressa in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ossia S/cm.

Gli elettroliti sono conduttori di II classe nei quali la corrente elettrica è trasportata da ioni. Ci si attende quindi ragionevolmente che la conducibilità di una soluzione elettrolitica sia funzione di grandezze che caratterizzano le stesse specie ioniche presenti in soluzione, quali ad esempio la loro concentrazione, la loro carica e la loro mobilità. Al fine di ricavare un'espressione che quantifichi la dipendenza da queste ed altre

grandezze della conducibilità risultante, è possibile fare ricorso ad una trattazione classica del processo di conduzione ionica, di seguito descritta.

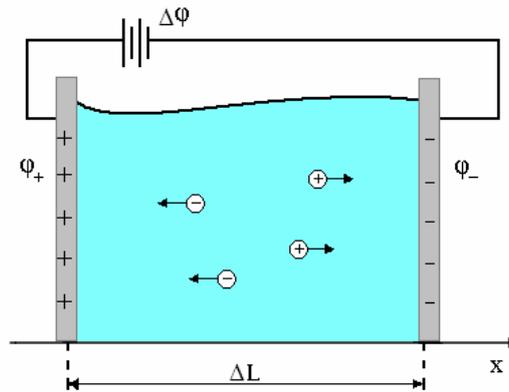


Fig. 3.13. Schematizzazione del processo di conduzione ionica attraverso una soluzione elettrolitica.

Si consideri una soluzione elettrolitica interposta tra due elettrodi paralleli distanti di una quantità ΔL e tra i quali sia stabilita una differenza di potenziale elettrico $\Delta\varphi = \varphi^+ - \varphi^-$ (Fig. 3.13). Nella soluzione si instaura un gradiente di potenziale, ossia un campo elettrico E dato da:

$$E = -\frac{d\varphi}{dx} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta L} \quad (3.67)$$

Ogni ione i -esimo con carica q_i presente nella soluzione viene ad essere soggetto ad una forza elettrica $F_{e,i}$ data da:

$$F_{e,i} = q_i E \quad (3.68)$$

Sotto l'azione di questa forza, lo ione si muove con velocità v_i in direzione parallela al campo elettrico. Dato che gli ioni migrano in un mezzo con viscosità finita, nasce inevitabilmente una forza d'attrito viscoso $F_{v,i}$ data da:

$$F_{v,i} = -b_i v_i \quad (3.69)$$

dove b_i è il coefficiente di attrito viscoso. Sotto l'azione combinata di queste due forze, lo ione si muove con una certa accelerazione a_i che dipende dalla sua massa m_i , tale che:

$$m_i a_i = q_i E - v_i b_i \quad (3.70)$$

Considerando che:

$$a_i = \frac{dv_i}{dt} \quad (3.71)$$

dove t è la variabile temporale, si ottiene:

$$q_i E dx = m_i \frac{dv_i}{dt} dx + v_i b_i dx \quad (3.72)$$

o equivalentemente:

$$q_i E dx = d(1/2 m_i v_i^2) + v_i b_i dx \quad (3.73)$$

Il primo membro dell'Eq. (3.73) rappresenta il lavoro eseguito dalla forza elettrica per spostare di una quantità infinitesima dx la carica q_i ; si osserva che tale energia viene spesa in parte per imprimere allo ione una variazione infinitesima di energia cinetica ($1/2 m_i v_i^2$) e in parte per vincere la forza d'attrito.

Sostituendo l'Eq. (3.71) nella (3.70), si ottiene:

$$m_i \frac{dv_i}{dt} + b_i v_i = q_i E \quad (3.74)$$

Risolviendo l'Eq. (3.74) con la condizione iniziale $v_i=0$ per $t=0$ si ottiene l'equazione della migrazione ionica in un campo elettrico:

$$v_i(t) = \frac{q_i E}{b_i} (1 - e^{-\frac{b_i t}{m_i}}) \quad (3.75)$$

Per tempi maggiori della costante di tempo $\tau = m_i/b_i$ la quantità esponenziale risulta trascurabile rispetto all'unità e pertanto si può assumere che approssimativamente lo ione migri con una velocità uniforme:

$$v_i \cong \frac{q_i}{b_i} E \quad \text{per } t > \tau \quad (3.76)$$

Dato che il coefficiente di attrito è tipicamente molto più grande della massa dello ione ($b_i \gg m_i$) si ha che tale regime si instaura in tempi "breve". La sostituzione dei prodotti $z_c e$ (per i cationi) e $z_a e$ (per gli anioni) al posto di q_i nell'Eq. (3.76) fornisce le espressioni delle velocità dei cationi v_c e degli anioni v_a :

$$\begin{cases} \vec{v}_c = \frac{z_c e}{b_c} \vec{E} \\ \vec{v}_a = \frac{z_a e}{b_a} \vec{E} \end{cases} \quad (3.77)$$

Si definiscono *mobilità elettriche* dei cationi e degli ioni le grandezze u_c e u_a , definite *positive*, tali che:

$$\begin{cases} \vec{v}_c = u_c \cdot \vec{E} \\ \vec{v}_a = -u_a \cdot \vec{E} \end{cases} \quad (3.78)$$

Pertanto, risulta:

$$\begin{cases} u_c = \frac{z_c e}{b_c} > 0 \\ u_a = \frac{|z_a| e}{b_a} > 0 \end{cases} \quad (3.79)$$

Si osservi che la mobilità ionica, così definita, ha le seguenti dimensioni:

$$[u_i] = \frac{C \cdot m}{N \cdot s} = \frac{m^2}{V \cdot s} \quad (3.80)$$

La Tab. 3.1 riporta valori di mobilità per alcuni ioni.

Tab. 3.1. Mobilità elettrica di alcuni ioni in soluzione acquosa diluita a 25 °C.

Ione	H ⁺	H ₃ O ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	OH ⁻	CH ⁻	I ⁻	F ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻
Mobilità [10 ⁻⁸ m ² V ⁻¹ s ⁻¹]	36.3	36.3	7.6	5.0	7.6	6.2	20	7.7	7.7	5.4	7.8	8.3

Il passaggio di una corrente elettrica attraverso la soluzione elettrolitica (in altre parole la conduzione elettrolitica) è reso possibile dalla migrazione della carica ionica sostenuta dal campo elettrico applicato. Al fine di quantificare l'intensità di tale *corrente ionica*, si considerino le espressioni seguenti. Si indichino con n_c e n_a rispettivamente il numero di cationi e di anioni per unità di volume nella soluzione. Si assuma come verso positivo per il flusso delle specie ioniche, e per le relative correnti elettriche, quello concorde con il verso crescente dell'asse di riferimento x fissato (Fig. 3.13), ossia nel verso del campo applicato.

Il flusso dei cationi e il flusso degli anioni sono espressi dalle seguenti quantità:

$$\begin{cases} \vec{J}_c = n_c \cdot \vec{v}_c > 0 \\ \vec{J}_a = n_a \cdot \vec{v}_a < 0 \end{cases} \quad (3.81)$$

Si osserva che, avendo espresso i flussi in tal modo, le relative dimensioni sono coerentemente date da: (numero ioni)/(m²s) ossia 1/(m²s). Si osserva inoltre che tali flussi hanno segno opposto, perché i cationi e gli anioni si muovono in versi opposti.

Le *densità di corrente* relative ai cationi e agli ioni singolarmente sono date da:

$$\begin{cases} \vec{J}_{I,c} = q_c \vec{J}_c = z_c e \vec{J}_c = n_c z_c e \vec{v}_c \\ \vec{J}_{I,a} = q_a \vec{J}_a = z_a e \vec{J}_a = n_a z_a e \vec{v}_a \end{cases} \quad (3.82)$$

Le dimensioni di tali grandezze come atteso sono:

$$[J_{I,c}] = [J_{I,a}] = \frac{C}{m^2 s} = \frac{A}{m^2} \quad (3.83)$$

Si ha inoltre che $\vec{J}_{I,c}$ e $\vec{J}_{I,a}$ risultano entrambe positive rispetto al verso assunto come riferimento:

$$\begin{cases} \vec{J}_{I,c} > 0 \\ \vec{J}_{I,a} > 0 \end{cases} \quad (3.84)$$

Ciò concorda con la definizione di corrente (e di densità di corrente), la quale è sempre orientata nel verso del campo applicato e pertanto rispecchia il verso del moto delle cariche positive.

La *densità di corrente ionica totale* è data dalla somma delle densità di corrente relative ai singoli ioni:

$$\vec{J}_I = \sum_c \vec{J}_{I,c} + \sum_a \vec{J}_{I,a} \quad (3.85)$$

L'intensità della *corrente ionica totale* è data dal flusso della densità di corrente ionica totale attraverso una sezione di area A della soluzione:

$$I = \iint_A \vec{J}_I \cdot \vec{n} ds = |\vec{J}_I| A \quad (3.86)$$

dove \vec{n} è il versore ortogonale alla superficie A , orientato nel verso di \vec{E} . Pertanto si ha:

$$I = \sum_c |\vec{J}_{I,c}| A + \sum_a |\vec{J}_{I,a}| A = \sum_c I_c + \sum_a I_a \quad (3.87)$$

dove I_c e I_a rappresentano le intensità rispettivamente della *corrente cationica* e *anionica*:

$$\begin{cases} I_c = n_c z_c e A |\vec{v}_c| = n_c z_c e A u_c |\vec{E}| \\ I_a = n_a |z_a| e A |\vec{v}_a| = n_a |z_a| e A u_a |\vec{E}| \end{cases} \quad (3.88)$$

Dalle relazioni precedenti si ottiene:

$$I = A e \left(\sum_c n_c z_c u_c + \sum_a n_a |z_a| u_a \right) |\vec{E}| \quad (3.89)$$

Si osservi che tale equazione può essere anche scritta come:

$$I = A \left(\sum_c f c_c z_c u_c + \sum_a f c_a |z_a| u_a \right) |\vec{E}| \quad (3.90)$$

dove c_c e c_a sono le concentrazioni delle specie ioniche (moli/litro) e f è la costante di Faraday.

Caso particolare: elettrolita binario

Per un elettrolita binario si ha $|z_a| = |z_c| = z$ e $c_c = c_a = c$. L'Eq. (3.90) si riduce quindi a:

$$I = I_c + I_a = A c f z (u_c + u_a) |\vec{E}| \quad (3.91)$$

Nel caso in cui il soluto non si disciolga completamente nella soluzione, il numero di cationi e anioni presenti in soluzione diminuirà e pertanto ciò avrà effetto sulla corrente totale. Si definisce *grado di dissociazione ionica* α il seguente rapporto:

$$\alpha = \frac{\text{numero molecole disciolte}}{\text{numero molecole soluto}} \quad (3.92)$$

Si ha sempre $0 \leq \alpha \leq 1$. Prendendo quindi in considerazione anche il grado di dissociazione, l'Eq. (3.91) diviene:

$$I = I_c + I_a = A c f z \alpha (u_c + u_a) \frac{\Delta \varphi}{\Delta L} \quad (3.93)$$

Assumendo che per la soluzione valga la legge di Ohm:

$$\Delta \varphi = R I \quad (3.94)$$

dall'Eq. (3.93) si ricava la seguente espressione della resistenza elettrica R della soluzione di un elettrolita binario:

$$R = \frac{\Delta L}{A c f z \alpha (u_c + u_a)} \quad (3.95)$$

Inoltre, essendo:

$$R = \rho \frac{\Delta L}{A} \quad (3.96)$$

si ha:

$$\rho = \frac{1}{cfz\alpha(u_c + u_a)} \quad (3.97)$$

Pertanto, l'espressione della conducibilità elettrica della soluzione è:

$$\sigma = cfz\alpha(u_c + u_a) \quad (3.98)$$

Si osservi che dalle equazioni precedenti si ricava anche la nota espressione della cosiddetta *legge di Ohm microscopica*:

$$\vec{J}_I = \sigma \vec{E} \quad (3.99)$$

Si definiscono *numeri di trasporto* (o *numeri di trasferimento*) dei cationi e degli anioni i seguenti rapporti:

$$\begin{cases} t_c = \frac{I_c}{I} \\ t_a = \frac{I_a}{I} \end{cases} \quad (3.100)$$

Sostituendo nelle equazioni precedenti, si ottengono le espressioni dei numeri di trasporto di un elettrolita binario in termini di mobilità ioniche:

$$\begin{cases} t_c = \frac{u_c}{u_a + u_c} \\ t_a = \frac{u_a}{u_a + u_c} \end{cases} \quad (3.101)$$

Più in generale, per qualsiasi elettrolita e per soluzioni contenenti molti elettroliti, il *numero di trasporto di una specie ionica i-esima* è definito come:

$$t_i = \frac{I_i}{\sum_i I_i} \quad (3.102)$$

dove la sommatoria è estesa a tutte le specie ioniche.

L'espressione della conducibilità può essere anche ulteriormente esplicitata inserendo un'espressione per il grado di dissociazione α . Si consideri a tale scopo la seguente reazione che rappresenta la dissociazione di un generico elettrolita CA nei propri cationi C^+ e anioni A^- :



La costante di equilibrio di tale reazione è data da:

$$K = \frac{[C^+][A^-]}{[CA]} \quad (3.104)$$

Per separare gli ioni C^+ e A^- è necessario superare la seguente forza di attrazione Coulombiana tra di essi:

$$F_{coul} = -\frac{|q|^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \quad (3.105)$$

dove $|q|$ è il valore assoluto della carica dei cationi e degli anioni, r è la loro distanza e ϵ_r è la permittività dielettrica relativa del mezzo interposto tra essi (solvente). Assumendo una distribuzione ionica secondo la statistica di Boltzmann, la costante di equilibrio della reazione assume un'espressione del tipo:

$$K = K_0 e^{-\frac{\Delta W}{\epsilon_r K_B T}} \quad (3.106)$$

dove ΔW rappresenta l'energia richiesta per separare gli ioni in un mezzo che abbia permittività unitaria. Inoltre si ha :

$$\begin{cases} [C^+] = [A^-] = \alpha c \\ [CA] = (1 - \alpha)c \end{cases} \quad (3.107)$$

Pertanto:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (3.108)$$

Per bassi valori di α , la precedente equazione fornisce:

$$\alpha \cong \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{\frac{K_0}{c}} e^{-\frac{\Delta W}{2\epsilon_r K_B T}} \quad (3.109)$$

Quindi, l'espressione della conducibilità diventa:

$$\sigma = \sqrt{K_0 c} f_z(u_c + u_a) e^{-\frac{\Delta W}{2\epsilon_r K_B T}} \quad (3.110)$$

3.5.4 Conduttometria di elettroliti e suoi impieghi

La conduttometria (misura della conducibilità) degli elettroliti è tipicamente effettuata in corrente alternata, poiché una misura in corrente continua può portare per una soluzione ad errori significativi, dovuti ad elettrolisi e polarizzazione. La conduttometria trova numerose applicazioni, come ad esempio metodo di analisi chimica o controllo di produzione. In particolare, il suo impiego come metodo di analisi chimica permette di determinare il contenuto incognito di una singola sostanza in una soluzione semplicemente dalla misura della conducibilità della soluzione stessa; ciò è possibile una volta che si disponga di una curva di calibrazione conducibilità-concentrazione.

3.5.5 Dipendenza della conducibilità di un elettrolita da variabili sistemiche e parametri di misura: evidenze sperimentali ed interpretazioni

La misura della effettiva conducibilità elettrica di una soluzione elettrolitica pone in risalto la dipendenza di tale grandezza da alcune variabili sistemiche e parametri di misura, secondo andamenti non previsti o non prevedibili dal modello classico della conduzione ionica precedentemente descritto.

3.5.5.1 Dipendenza della conducibilità dalla concentrazione

Sperimentalmente, si osserva che l'andamento della conducibilità di un elettrolita σ_{reale} in funzione della concentrazione di esso presenta tipicamente un *punto di massimo* (Fig. 3.14).

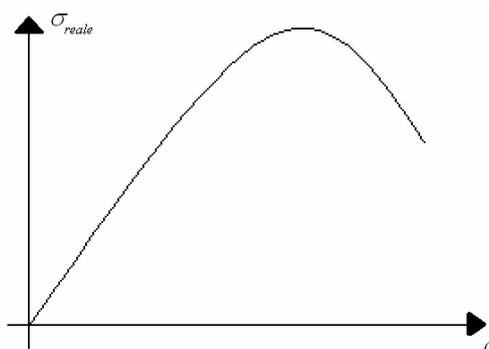


Fig. 3.14. Andamento qualitativo della conducibilità reale di un elettrolita in funzione della concentrazione.

Per interpretare tale fenomeno alla luce del modello classico della conduzione ionica, si potrebbe ipotizzare che il grado di dissociazione α diminuisca al crescere della concentrazione c oltre un certo valore di soglia. Tuttavia, le seguenti osservazioni dimostrano che tale interpretazione è in contrasto con i principi di base del modello classico stesso. Infatti, considerando la relazione tra la costante di equilibrio K della reazione di dissociazione di un elettrolita e il grado di dissociazione α di esso, dalla Eq. (3.108) si ha:

$$\alpha c = K \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (3.111)$$

Pertanto, se α ($0 \leq \alpha \leq 1$) diminuisce si ha che il prodotto αc dovrebbe aumentare; quindi anche la conducibilità (ad esso proporzionale secondo l'Eq (3.98)) dovrebbe aumentare e non diminuire, come invece riscontrato sperimentalmente. Per questo motivo, secondo il modello classico non è lecito aspettarsi la comparsa di un massimo nella curva conducibilità-concentrazione. Dunque, la teoria classica non è in grado di interpretare la dipendenza sperimentale della conducibilità dalla concentrazione.

Tale divario tra i risultati sperimentali e il modello classico deriva dal fatto che esso non prende in considerazione le forze di *interazione tra le particelle* di una soluzione, in particolare quelle di tipo *ione-ione* e *ione-solvente*. Nei processi che non sono all'equilibrio e, in particolare, durante il passaggio di una corrente attraverso soluzioni elettrolitiche, l'interazione ionica deve essere di diversa natura rispetto a quella in condizioni di equilibrio.

Per tenere conto degli effetti di tali interazioni sulla conducibilità della soluzione, è possibile utilizzare il cosiddetto *coefficiente di conducibilità* β_σ introdotto da Bjerrum. Esso è un fattore di correzione per forze interioniche che operano quando scorre corrente nelle soluzioni elettrolitiche. Tale fattore è usato per correggere l'espressione della conducibilità σ ottenuta dal modello classico, nel modo seguente:

$$\sigma_{reale} = \alpha c z f \beta_\sigma (u_c + u_a) \quad (3.112)$$

Il valore del coefficiente β_σ può essere determinato per via sperimentale. Si osservi che, sia β_σ sia α sono funzioni della concentrazione. Nel caso di elettroliti forti, si ha $\alpha=1$, in quanto essi sono completamente dissociati e tutte le variazioni di σ_{reale} con la concentrazione sono imputabili a β_σ e quindi alle interazioni tra le particelle.

E' opportuno sottolineare che i risultati ottenuti mediante il modello classico sono validi, a rigore, soltanto per soluzioni aventi (idealmente) diluizione infinita. Infatti, soltanto in tale caso non si hanno forze di

interazione, che la teoria classica appunto non contempla. Tuttavia, da un punto di vista pratico, la Fig. 3.1.4 mostra (se pur qualitativamente) che l'andamento sperimentale della conducibilità in funzione della concentrazione è in realtà in accordo con quanto previsto dal modello classico per concentrazioni "sufficientemente basse", nei limiti in cui la prima porzione della curva $\sigma_{reale}(c)$ sia approssimabile con un tratto lineare, ossia secondo la dipendenza prevista dal modello classico stesso. Pertanto, il divario tra il risultato sperimentale e il modello classico si ha in realtà per soluzioni non diluite in cui non è più possibile trascurare gli effetti delle forze di interazione tra le particelle. Per interpretare i fenomeni di interazione, si può fare ricorso ad un modello di soluzioni elettrolitiche suggerito da Debye e Hückel, descritto di seguito.

3.5.5.2 Forze di interazione ione - popolazione ionica: modello di Debye-Hückel

Secondo questo modello, ciascuno ione è circondato da un'atmosfera ionica con carica opposta a quella dello ione centrale. In una soluzione infinitamente diluita, nella quale gli ioni sono così tanto lontani che le forze di interazione non possono operare tra loro, non si forma alcuna nuvola ionica e la soluzione elettrolitica si comporta come un sistema di gas ideale. In generale, per ogni concentrazione dell'elettrolita non nulla, nella soluzione hanno origine delle forze di interazione che ostacolano il movimento degli ioni (forze frenanti), determinando una diminuzione della conducibilità. Si può pertanto assumere che σ_{reale} rappresenti una diminuzione di σ (prevista dal modello classico, in assenza di interazioni) secondo dei valori λ_i , ciascuno dei quali corrisponde ad un determinato tipo di forze di interazione:

$$\sigma_{reale} = \sigma - \sum_i \lambda_i \quad (3.113)$$

Al fine di chiarire l'origine fisica di almeno due semplici effetti frenanti (dovuti alle forze di interazioni) sul moto delle specie ioniche, è utile porre in risalto le seguenti considerazioni previste dal modello di Debye-Hückel.

Sotto l'influenza di un campo esterno, ciascuno ione e la relativa nuvola ionica devono muoversi in direzioni opposte. Dal momento che tutti gli ioni sono anche *idratati* da molecole del solvente (acqua), si creano delle *forze d'attrito* che agiscono sullo ione centrale della nuvola ionica e sono proporzionali alla sua velocità di migrazione. In particolare, per ciascuno ione la forza frenante di attrito associata all'esistenza di una nuvola ionica che migra in verso opposto determina un cosiddetto *effetto elettroforetico*.

Esiste anche un altro effetto frenante, dovuto anch'esso alla presenza della nuvola ionica e alla sua influenza sulla migrazione del relativo ione centrale. In particolare, si ha il cosiddetto *effetto del rilassamento della nuvola ionica*. Infatti, mentre lo ione centrale si muove, non appena esso esce dalla nuvola ionica, questa si dissolve e se ne forma una nuova. Per tale ragione, è presente sempre della carica in eccesso di segno opposto dietro allo ione centrale in movimento. Di conseguenza, insorgono *forze elettriche attrattive* che esercitano un effetto frenante sul moto di tale ione. Il processo di rilassamento relativo alla formazione e alla successiva dissoluzione della nuvola ionica è caratterizzato da una propria *costante di tempo di rilassamento* τ_r :

$$\tau_r = \frac{b_i}{K_B T \chi^2} \quad (3.114)$$

dove b_i è il coefficiente di attrito viscoso interno, K_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura assoluta e $1/\chi$ è la *lunghezza di Debye-Hückel*, che esprime il raggio dell'atmosfera ionica intorno allo ione centrale.

Prendendo in considerazione sia l'effetto elettroforetico sia l'effetto del rilassamento della nuvola ionica, si avranno due fattori, λ_{ef} e λ_{ril} rispettivamente, che quantificano la diminuzione di σ_{reale} rispetto a σ :

$$\sigma_{reale} = \sigma - \lambda_{ef} - \lambda_{ril} \quad (3.115)$$

Debye e Hückel derivarono alcune espressioni teoriche per λ_{ef} e λ_{ril} contenenti una costante empirica (nono riportate in questa sede). I loro modelli furono in seguito migliorati da Onsager, il quale inserì la considerazione che gli ioni non migrano lungo una linea retta e che la nuvola ionica è in realtà una formazione statistica. Per una trattazione di tali aspetti si rimanda la lettura a [1].

3.5.5.3 Effetto Wien

Nel 1928 Wien scoprì che per campi intensi *la conducibilità di una soluzione aumenta con l'intensità del campo elettrico applicato* (ossia con il valore della differenza di potenziale imposta tra gli elettrodi), raggiungendo un certo valore limite per campi molto intensi. Tale fenomeno costituisce l'*effetto Wien*.

Inoltre, per elettroliti deboli Wien osservò una crescita più pronunciata della conducibilità con l'aumentare dell'intensità del campo. Egli stabilì la seguente regola empirica: *più basso è il grado di dissociazione di un elettrolita, maggiore è l'aumento della sua conducibilità al crescere del campo elettrico applicato*.

I risultati ottenuti da Wien sembrarono inizialmente improbabili, poiché contraddicevano il concetto, largamente accettato sino ad allora, dell'applicabilità della legge di Ohm alle soluzioni elettrolitiche (come previsto dal modello classico). Infatti, dalla legge di Ohm ($\Delta\varphi=RI$) si ha che la resistenza R è una costante per un dato sistema e l'intensità del campo dipende linearmente dall'intensità della corrente. Al contrario, dalle osservazioni di Wien risultava che ad alti valori di $\Delta\varphi$ la resistenza R non è più una costante, diminuendo all'aumentare del campo. Quindi l'intensità del campo non cresce proporzionalmente con l'intensità della corrente e la legge di Ohm non è valida. L'effetto Wien può essere interpretato sulla base di una teoria sviluppata da Debye e Onsager, di seguito menzionata.

Si consideri in primo luogo un *elettrolita forte*. In accordo con il modello di Debye-Hückel, ciascuno ione in una soluzione è circondato da un'atmosfera ionica di raggio $1/\chi$. Conseguentemente, si ha che il valore della conducibilità ad una certa concentrazione può essere descritto mediante l'Eq. (3.115). Tuttavia, la velocità di ciascuno ione non rimane costante al crescere dell'intensità del campo, bensì aumenta in accordo all'Eq. (3.76):

$$v_i = \frac{z_i e}{b_i} \frac{\Delta\varphi}{\Delta L} \quad (3.116)$$

Per un valore sufficientemente alto di $\Delta\varphi$, può accadere che la distanza coperta dallo ione mentre una nuvola ionica si dissolve ed una nuova si forma, cioè durante un intervallo temporale pari al doppio della costante di tempo di rilassamento τ_r , sia maggiore o uguale al raggio dell'atmosfera ionica:

$$2\tau_r |v_i| \geq \frac{1}{\chi} \quad (3.117)$$

ossia:

$$2\tau_r \frac{|z_i| e}{b_i} \left| \frac{\Delta\varphi}{\Delta L} \right| = 2\tau_r u_i \left| \frac{\Delta\varphi}{\Delta L} \right| \geq \frac{1}{\chi} \quad (3.118)$$

In queste circostanze lo ione va oltre i confini della sua nuvola ionica. Una nuova nuvola ionica non avrà il tempo di formarsi ad ogni nuovo sito dello ione e quindi l'effetto globale ritardante diminuirà. Mediante le precedenti equazioni si può stimare facilmente l'intensità del campo in corrispondenza della quale approssimativamente inizia l'effetto Wien:

$$\left| \frac{\Delta\varphi}{\Delta L} \right|_{Wien} = \frac{1}{\chi} \frac{b_i}{2\tau_r e |z_i|} = \frac{1}{2} \frac{\chi K_B T}{e |z_i|} \quad (3.119)$$

Un ulteriore aumento della intensità del campo porta ad una velocità di deriva degli ioni così elevata che non si potrà formare nessuna nuvola ionica. Dunque, tutti gli effetti ritardanti ad esso associati scompariranno. Non si avrà in particolare nessuna variazione della conducibilità né per effetto elettroforetico né per effetto del rilassamento, ossia:

$$\begin{cases} \lambda_{ef} = 0 \\ \lambda_{ril} = 0 \\ \sigma_{reale} = \sigma \end{cases} \quad (3.120)$$

Per quanto riguarda gli *elettroliti deboli* (nei quali le forze ioniche sono vicine a zero a causa della bassa concentrazione di ioni liberi), l'effetto dell'intensità del campo sulla conducibilità consiste in una variazione del grado di dissociazione dell'elettrolita. Onsager elaborò una teoria di questo fenomeno (non riportata in questa sede), dimostrando che la velocità di dissociazione degli elettroliti deboli aumenta con l'intensità del campo, mentre la velocità di ricombinazione ionica è indipendente da essa; ne risulta che *il grado di dissociazione di un elettrolita debole aumenta al crescere dell'intensità del campo*. La crescita percentuale del grado di dissociazione calcolata sulla base della teoria di Onsager risulta in accordo con le osservazioni sperimentali di Wien.

3.5.5.4 Effetto Debye-Falkenhagen

Poco dopo la scoperta dell'effetto Wien, Debye e Falkenhagen scoprirono un altro effetto: *la conducibilità delle soluzioni ioniche aumenta con la frequenza del campo elettrico applicato*. Questo effetto è conosciuto come *effetto Debye-Falkenhagen* o *dispersione della conduttanza*. Anch'esso dipende dalla presenza di una nuvola ionica attorno ad ogni ione. Infatti, ad alte frequenze gli ioni non migrano nella soluzione ma effettuano solo dei movimenti oscillatori nella direzione parallela al campo elettrico. Lo ione centrale non ha il tempo di oltrepassare la sua nuvola ionica, la quale a sua volta non ha il tempo di dissolversi. Ad ogni dato istante la nuvola oscilla nella direzione opposta a quella dello ione centrale, avendo carica di segno opposto. In questo caso le forze frenanti attrattive dovute al rilassamento della nuvola ionica si manifestano con un grado minore e la conducibilità della soluzione pertanto aumenta. Al crescere della frequenze quindi l'effetto del rilassamento della nuvola ionica tende a scomparire ($\lambda_{ril} \rightarrow 0$), mentre l'effetto elettroforetico persiste; pertanto si ha:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \sigma_{reale} = \sigma - \lambda_{ef} \quad (3.121)$$

L'effetto Debye-Falkenhagen fu verificato sperimentalmente da Wien.

Riferimenti bibliografici

[1] Adamson A.W. (1993) Physical Chemistry of Surfaces - 5th Edition, Wiley Press.