

Conduttimetria

La conduttimetria studia la **conducibilità delle soluzioni**.

Le applicazioni analitiche della conduttimetria si basano sul fatto che la conducibilità di una soluzione elettrolitica dipende dalla concentrazione delle specie ioniche in essa presenti.

Per un qualsiasi conduttore (sia esso un metallo o una soluzione elettrolitica), la **conducibilità** o **conduttanza** (simbolo Λ) e' definita come l'inverso della sua resistenza **R**:

$$\Lambda = \frac{1}{R}$$

Il significato fisico di questa grandezza è chiaro: la conducibilità di un conduttore è una misura della sua capacità di farsi attraversare da una corrente elettrica. L'unità di misura della conducibilità è il Siemens (simbolo **S**): dalla definizione su scritta si deduce che **1 S = 1 Ω^{-1}** .

La resistenza di un conduttore dipende sia dalla sua **natura** (cioè se si tratta di metallo es. Cu o Al o di una soluzione ad es. di NaCl) che dalle sue caratteristiche geometriche, cioè in ultima analisi, dalla sua **forma e dimensione**.

Questa duplice dipendenza può essere espressa in forma esplicita; indicando con **S** la sezione e con **l** la lunghezza di un conduttore, allora la sua resistenza **R** è data da:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

In questa relazione, il termine **l/S** tiene conto della geometria, mentre il termine ρ dipende **solo** dalla natura del conduttore e si chiama **resistenza specifica** o **resistività**. Sostituendo l'espressione per **R** nella definizione di Λ si ottiene:

$$\Lambda = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \cdot \frac{S}{l}$$

dove abbiamo posto $\chi = 1/\rho$. In analogia con quanto detto per la resistenza, questa relazione mette in evidenza che la conducibilità di un conduttore dipende dalla sua natura (χ) e dalla sua geometria (S/l). χ viene detta **conducibilità specifica** e, come ρ , dipende **solo** dalla natura del conduttore. Le dimensioni di χ si deducono dall'espressione appena scritta: se S è espressa in cm^2 e l in cm , allora χ risulta espressa in $\text{S/cm} = 1/\Omega \text{ cm}$.

CONDUTTORI ELETTRONICI E IONICI

Una corrente elettrica è determinata dal movimento di cariche elettriche.

- ✓ In un conduttore metallico queste cariche sono gli e^- che sono liberi di muoversi sotto l'azione di un campo elettrico: i metalli e tutti i conduttori in cui la corrente è data dal movimento di e^- si dicono **conduttori elettronici**.
- ✓ In una soluzione contenente uno o più elettroliti disciolti (es. sali come NaCl , MgSO_4 ecc.) sono presenti ioni. Se alla soluzione viene applicato un campo elettrico, gli ioni si muovono sotto l'azione di tale campo. Essendo gli ioni particelle cariche, il loro movimento determina una corrente elettrica. Tutti i conduttori elettrici in cui la corrente è data dal movimento di ioni (e non di elettroni) vengono detti **conduttori ionici o elettrolitici**.

CONDUCIBILITÀ SPECIFICA: CARATTERISTICHE

Poiché il passaggio di corrente elettrica in una soluzione è possibile grazie al movimento degli ioni in essa contenuti, la χ **di una soluzione sarà tanto maggiore quanto maggiore è la concentrazione di specie ioniche presenti.**

Inoltre, a parità di concentrazione, la χ **sarà tanto maggiore quanto più facile è il movimento degli ioni nella soluzione.**

- ❖ La χ diminuisce all'aumentare delle interazioni ione-solvente. Queste dipendono a loro volta da svariati fattori, quali il rapporto carica/raggio degli ioni o la loro eventuale capacità di instaurare legami idrogeno con l'acqua.
- ❖ Un altro fattore fisico che influisce sulla conducibilità di una soluzione modificando la mobilità ionica è la viscosità: un'elevata viscosità implica una bassa mobilità ionica e quindi una bassa χ della soluzione.
- ❖ Infine χ dipende da p e T . L'influenza della p è di solito molto piccola, mentre la temperatura influisce sulla velocità di migrazione in ragione di 1-3% per ogni grado Kelvin.

La conducibilità è approssimativamente proporzionale alla concentrazione ionica in soluzione.

Infatti confrontando elettroliti diversi alla stessa concentrazione molare, ad esempio, si trova che una soluzione 1 M di MgSO_4 ha una conducibilità circa doppia di una soluzione equimolare di NaCl : la conducibilità è infatti legata alla corrente elettrica e quest'ultima è dovuta al flusso di cariche elettriche. Lo ione Mg^{2+} ha carica positiva doppia rispetto allo ione Na^+ : se n ioni Mg^{2+} si spostano da un punto all'altro della soluzione, ciò equivale ad una corrente elettrica di $2n$ cariche positive; se n ioni Na^+ fanno la stessa cosa, la corrente sarà di sole n cariche positive.

In altre parole, la concentrazione da cui dipende la χ di una soluzione non è quella formale degli ioni, ma è piuttosto la concentrazione totale di cariche positive (o negative) presenti nella soluzione.

Un secondo effetto riguarda gli **elettroliti deboli**, cioè quelle sostanze che si **dissociano solo parzialmente**: quindi la concentrazione ionica effettiva in soluzione è minore di quello che ci si potrebbe aspettare sulla base della concentrazione formale dell'elettrolita; una prima (e ovvia) conseguenza di ciò è che generalmente la conducibilità di un elettrolita debole è minore di quella di un elettrolita forte, a parità di concentrazione.

CONDUCIBILITÀ EQUIVALENTE A DILUIZIONE INFINITA

Esempio: La Λ° per una soluzione di NaCl sarà:

$$\Lambda^\circ_{\text{NaCl}} = \lambda^\circ_{\text{Na}^+} + \lambda^\circ_{\text{Cl}^-}$$

La conducibilità equivalente a diluizione infinita individuale esprime **la capacità di un dato ione di muoversi sotto l'effetto di un campo elettrico in assenza di interazioni con altre specie ioniche.**

La legge di Kohlrausch permette di esprimere Λ° come somma di contributi *indipendenti* l'uno dall'altro e caratteristici *solamente* dei cationi e anioni presenti nella soluzione; infatti per soluzioni contenenti più di un elettrolita, la legge si generalizza in:

$$\Lambda^\circ = \sum_i \lambda^\circ_i$$

dove la sommatoria è estesa a *tutte* le specie ioniche presenti in soluzione. Ad esempio, per una soluzione infinitamente diluita contenente NaCl, MgSO_4 e CaCl_2 , si ha:

$$\Lambda^\circ = \lambda^\circ_{\text{Na}^+} + \lambda^\circ_{\text{Mg}^{2+}} + \lambda^\circ_{\text{Ca}^{2+}} + \lambda^\circ_{\text{Cl}^-} + \lambda^\circ_{\text{SO}_4^{2-}}$$

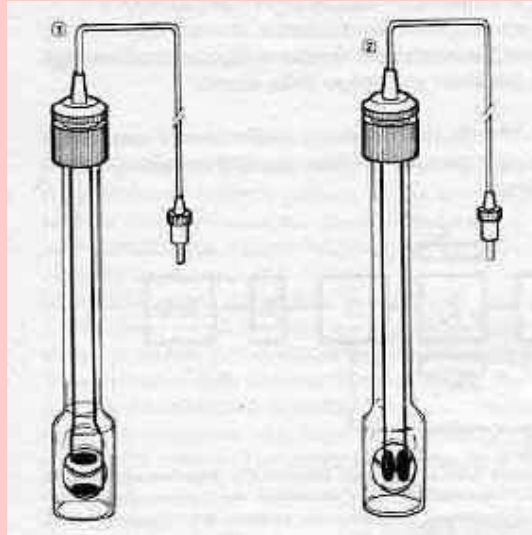
Alcuni valori delle conducibilità equivalenti limite di singoli ioni sono riportati nella seguente tabella:

Cationi	$\Lambda_0 (\Omega^{-1} \text{cm}^2)$	Anioni	$\Lambda_0 (\Omega^{-1} \text{cm}^2)$
H^+	349.82	OH^-	198.50
K^+	73.52	Br^-	78.40
NH_4^+	73.40	I^-	76.80
Ag^+	61.92	Cl^-	76.34
Na^+	50.11	NO_3^-	71.44

Conducibilità equivalenti limite a 25°C in Acqua

Gli strumenti per effettuare misure di conducibilità e titolazioni conduttimetriche sono generalmente poco costosi e semplici; per questo le misure di conducibilità sono largamente impiegate nell'industria sia in laboratorio che sugli impianti per il controllo di processi.

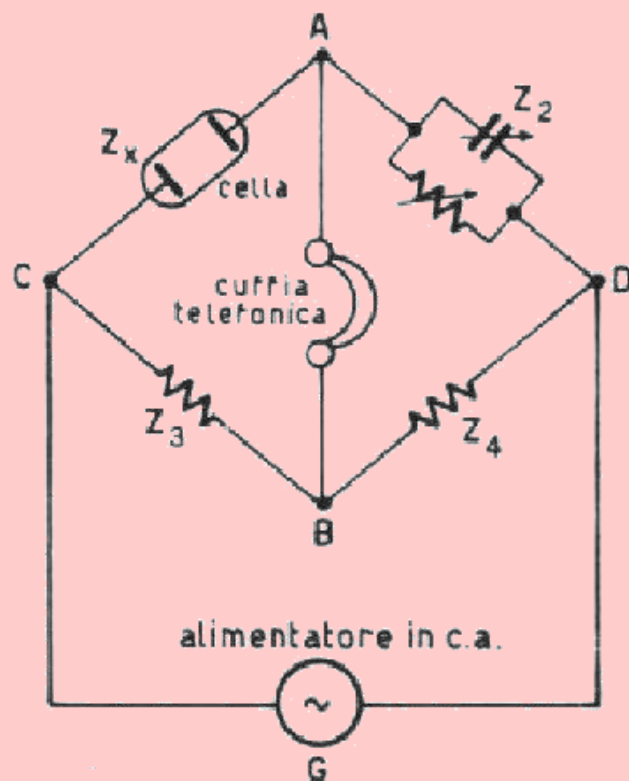
La conducibilità di una soluzione elettrolitica, si misura con una **cella conduttimetrica**



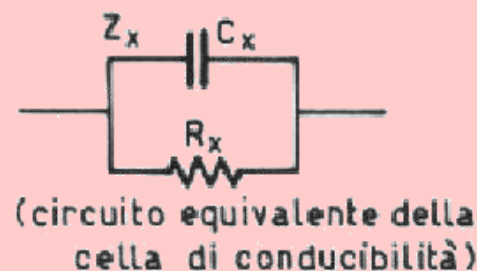
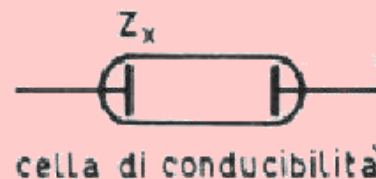
In pratica, una porzione di soluzione viene confinata tra due elettrodi (generalmente di platino). Uno strumento (**conduttimetro**) fa circolare una corrente alternata di elevata frequenza fra gli elettrodi e misura la resistenza della soluzione compresa fra essi. L'inverso di tale resistenza è naturalmente la conducibilità.

L'impiego della corrente alternata invece che continua è essenziale. Invertendo rapidamente e continuamente la polarità degli elettrodi si impediscono infatti fenomeni di elettrolisi che cambierebbero la concentrazione delle specie ioniche in soluzione.

Il circuito di misura è un particolare ponte di Wheatstone detto **ponte di Kohlrausch**, con cui si determina la resistenza R e da questa si calcola il valore di χ , nota la costante della cella.



(a)



(circuito equivalente della
cella di conducibilità)

(b)

MISURE DI CONDUCIBILITÀ

La variazione della conducibilità di una soluzione in base all'aggiunta di particolari reagenti può essere una buona informazione nel caso di **titolazioni conduttimetriche** per ricavare la concentrazione di una soluzione incognita o addirittura costanti chimico - fisiche proprie di una sostanza. È questo il caso in cui la conduttimetria è utilizzata per effettuare misure indirette.

Nel caso invece di analisi dirette la determinazione della conducibilità specifica dà **informazioni circa il numero di ioni presenti in una soluzione**.

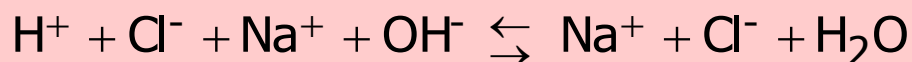
Ad esempio nella maggior parte delle acque naturali la conducibilità specifica è compresa tra un valore di 100 e 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ma è possibile trovare anche dei valori più grandi e più piccoli. Nel caso delle piogge ci si aspettano valori tanto più elevati quanto più grande è la concentrazione delle specie presenti nell'aria che vengono portate in soluzione dalle precipitazioni.

TITOLAZIONI CONDUTTIMETRICHE

Uno dei principali impieghi analitici della conduttimetria consiste nell'utilizzarla per seguire il decorso di una titolazione.

Esempio: Titolazione di acido forte (HCl con NaOH).

La reazione di neutralizzazione è:



Il grafico Λ vs mL di titolante sarà di questo tipo:

Prima del punto di equivalenza si ha una diminuzione di conducibilità via via che si aggiunge NaOH in quanto si ha una sostituzione di ioni **H⁺ (ad elevata $\lambda^\circ \sim 350 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$)** con ioni **Na⁺ (ad bassa $\lambda^\circ \sim 50 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$)**.

Oltre il punto di equivalenza si ha un aumento di conducibilità per la presenza di un eccesso di ioni **OH⁻ (ad elevata $\lambda^\circ \sim 200 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$)**.

