

ANALISI CONDUTTOMETRICA

Generalità

La conducibilità di una soluzione di elettroliti, in un dato solvente e a temperatura costante, dipende dalla mobilità delle specie ioniche e dalla loro concentrazione.

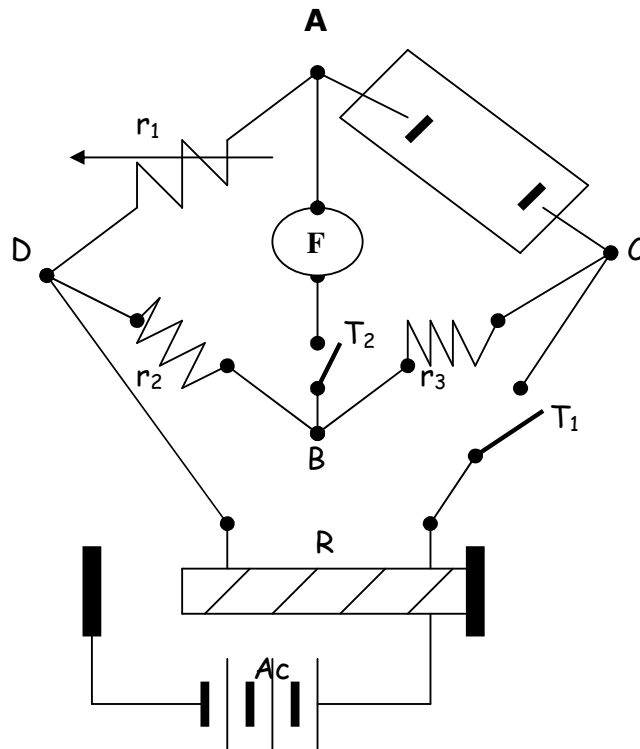
Si chiama mobilità ionica la velocità, espressa in cm/sec, che acquista uno ione in soluzione infinitamente diluita, sotto l'azione di un campo elettrico unitario.

L'analisi conduttometrica è fondata sulle misure della variazione di conducibilità al variare della concentrazione, o della specie, degli ioni presenti in una soluzione.

In pratica si esegue una misura di resistenza con corrente alternata.

Non si può lavorare con corrente continua perché si avrebbe la scarica di ioni agli elettrodi con conseguente variazione della concentrazione ionica, e formazione di una forza controelettromotrice di polarizzazione; le misure, influenzate da queste d.d.p., non sarebbero attendibili.

Apparecchiature



Ponte di Kohlraush

Il ponte di Kohlrausch è il dispositivo più usato per misure di conducibilità elettrolitica.

La resistenza incognita della cella contenente la soluzione è collegata con altre tre resistenze in modo da formare una maglia quadrilatera.

I nodi C, D, sono collegati al rocchetto di Ruhmkorff R, che trasforma in alternata la corrente continua dell'accumulatore Ac, tra i nodi A-B è inserito il telefono F che emette un segnale acustico proporzionale alla corrente che lo attraversa.

Chiudendo l'interruttore T₁, passa corrente nella maglia e non essendo equilibrate le resistenze si avrà quindi passaggio di corrente attraverso il telefono F che emette un segnale acustico.

Variando r₁ costituita nello strumento da una cassetta di resistenze, si equilibra il ponte fino a che il telefono dà un segnale minimo.

Ciò si verifica quando:

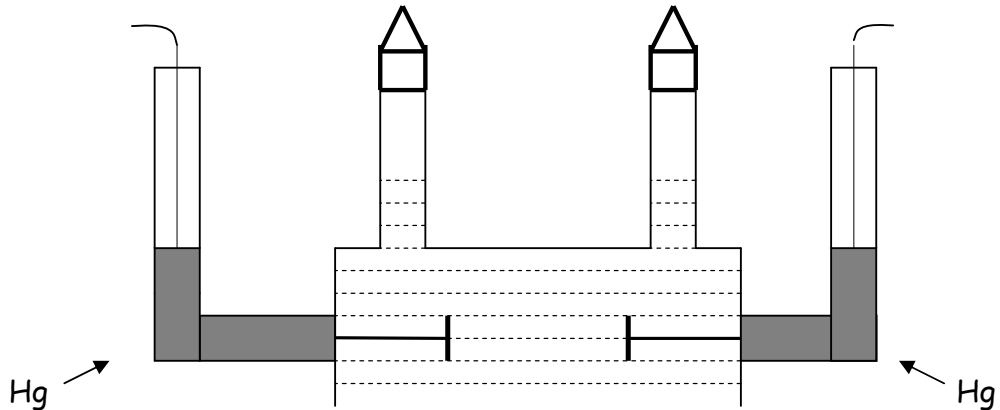
$$\frac{r_1}{r_{cella}} = \frac{r_2}{r_3}$$

si può perciò ricavare la resistenza della cella:

$$r_{cella} = r_1 \frac{r_3}{r_2}$$

essendo noti i valori di r₁, r₂ e r₃.

Celle di conducibilità



Le celle entro cui si misura la conducibilità della soluzione sono in genere di vetro molto resistente e gli elettrodi in esso contenuti sono costituiti da due lamine di platino platinato, rigide e parallele; il collegamento con la rete del ponte di Kohlrausch è realizzata mediante due pozzetti di mercurio.

La resistenza della cella dipende, oltre che dalla concentrazione, dal volume di soluzione compreso tra i due elettrodi.

Indicando con K la conducibilità specifica della soluzione in essa contenuta la resistenza della cella sarà:

$$R = \frac{1}{K} * \frac{l}{A}$$

dove l e A rappresentano rispettivamente la distanza tra i due elettrodi e l'area di un elettrodo.

Il rapporto:

$$\frac{l}{A}$$

si chiama *costante di cella* e si può determinare misurando la resistenza di una soluzione di cui si conosca la conducibilità specifica K .

Si usano a tale scopo soluzioni di cloruro di potassio di data concentrazione, di cui si conosce con esattezza il valore di K .

Le celle di uso comune hanno valori della costante di cella compreso tra 0,1 e 1.

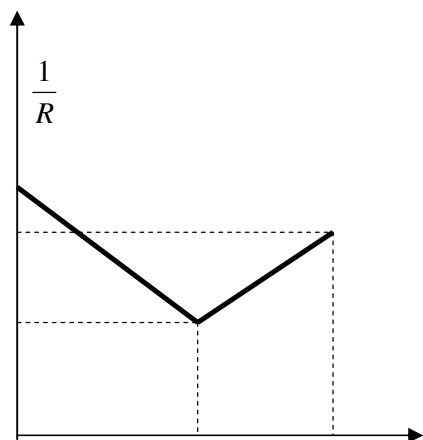
Più bassa è la resistenza specifica della soluzione e più elevata deve essere la concentrazione della cella in modo che la resistenza totale cada entro i limiti compresi tra 1000 e 3000 Ω .

Con tali valori si ha la maggiore precisione di misura.

Nota la costante della cella è possibile misurare la conducibilità specifica di qualunque soluzione in essa contenuta.

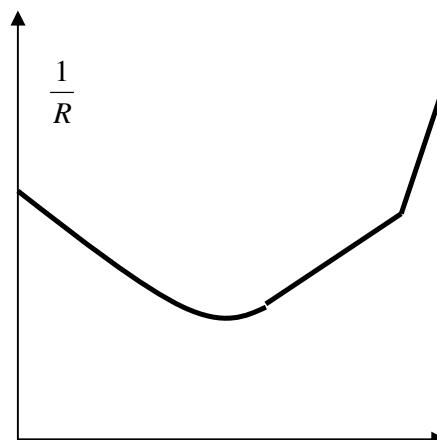
Durante la misura è indispensabile termostatare la cella; l'aumento di 1°C comporta un aumento di conducibilità di circa 2%.

Per avere una precisione del $\pm 1\%$ bisogna quindi che il termostato non consenta variazioni di temperatura superiori a $\pm 0,5$ °C.



ml KOH 1 N

fig. n. 1



ml NaOH 0,1 N

fig. n.2

Titolazioni conduttometriche

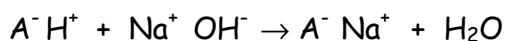
Reazione di neutralizzazione.

Titolando la soluzione di un acido forte con una base forte (o viceversa) e portando su un grafico l'inverso della misura di resistenza in funzione del ml di reattivo aggiunti, si ottiene il grafico di fig. n.1.

La conducibilità decresce, raggiunge un minimo e quindi torna bruscamente ad aumentare.

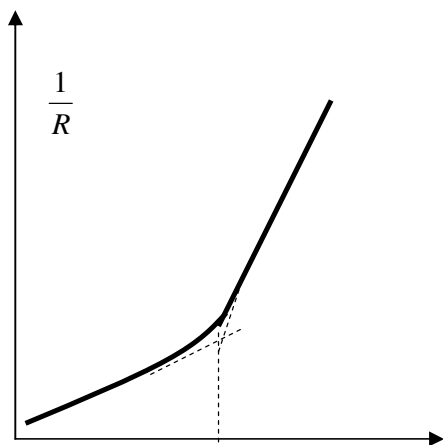
I ml di reattivo corrispondenti al minimo di conducibilità rappresentano il punto finale della reazione con sufficiente esattezza.

Durante la titolazione dell'acido la soluzione si impoverisce di ioni idrogeno che sono sostituiti da ioni sodio:



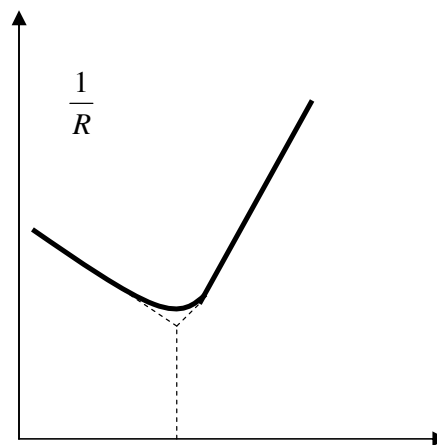
Poiché lo ione sodio ha una mobilità ionica inferiore a quella dello ione idrogeno la conducibilità decresce e raggiunge il minimo quando tutti gli idrogenioni sono stati neutralizzati.

A titolazione ultimata l'ulteriore aggiunta di reattivo comporta un aumento della concentrazione ionica totale e quindi un aumento della conducibilità.



ml NaOH 0,1

fig. n. 3



ml AgNO₃

fig. n. 4

Titolando acidi o basi di media forza la curva di conducibilità é influenzata dalla costante di dissociazione dell'acido (o della base) ed ha l'andamento rappresentato in fig. n.2.

Il punto finale corrisponde all'inizio del secondo tratto della curva, che ha andamento rettilineo, e non al punto di minimo.

La titolazione di acidi e basi deboli non può essere eseguita con precisione.

La curva fig. n.3 mostra un continuo aumento della conducibilità dovuto al sale che si forma e che a differenza dei reagenti é totalmente dissociato.

Il punto di equivalenza é rappresentato dall'incrocio dei prolungamenti dei due tratti della curva.

Reazione di precipitazione

Aggiungendo alla soluzione di un elettrolita un reattivo precipitante che formi con lo ione in esame un composto praticamente insolubile, diminuisce la concentrazione ionica della soluzione e quindi la sua conducibilità.

A reazione ultimata una ulteriore aggiunta di reattivo comporta un improvviso aumento di conducibilità fig. n.4

Soluzioni titolanti

Si devono impiegare soluzioni concentrate di reattivi per evitare che l'aggiunta comporti variazioni di volume significative.

Quando ciò dovesse verificarsi si deve correggere il valore della conducibilità $1/R$ moltiplicandolo per il rapporto :

$$V + \frac{V_0}{V_0}$$

$V \Rightarrow$ Volume reattivo aggiunto

$V_0 \Rightarrow$ volume iniziale della soluzione

MOBILITA' IONICHE

Catione	Mobilità cm/sec	Anione	Mobilità cm/sec
H ⁺ Cs [*]	320 · 10 ⁻⁵ 71 · "	OH ⁻ SO ₄ ⁻⁻	170 · 10 ⁻⁵ 69 · "