

APPROFONDIMENTI

La conducibilità degli elettroliti. Teoria e applicazioni.

CENNI TEORICI

L'unità standard di resistenza, sia per conduttori metallici che per gli elettroliti, è la *resistenza specifica* r (ohm x cm), che rappresenta la resistenza di un centimetro cubo di materiale. La resistenza espressa in ohm è:

$$R = r \cdot \frac{l}{A}$$

Il reciproco della resistenza è la *conduttanza* ($1/r$), chiamata generalmente conduttanza *specificata* (c), che ha come unità di misura $ohm^{-1} \times cm^{-1}$, oppure *Siemens/cm*. La conduttanza G quindi essere scritta nella forma

$$\frac{1}{R} = G = c \cdot \frac{A}{l} \text{ (Siemens)}$$

La conduttanza specifica delle soluzioni elettrolitiche dipende dalla concentrazione della specie ionica presente. Diventa utile, perciò, definire la conduttanza degli elettroliti su una base che tiene conto della concentrazione.

La conducibilità molare Λ_m è definita da:

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

A bassa concentrazione la conducibilità molare mostra la seguente dipendenza dalla concentrazione:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - B \cdot c^{\frac{1}{2}}$$

dove B è una costante e Λ_m^0 è la conducibilità molare limite, a diluizione infinita.

La conducibilità di una soluzione elettrica è uguale alla somma delle conducibilità di ciascuno degli ioni presenti. In presenza di un unico sale in soluzione, la conduttanza equivalente può essere espressa da:

$$\Lambda = I_+ + I_-$$

dove

λ_+ = conduttanza equivalente del catione¹

λ_- = conduttanza equivalente dell'anione¹

Per miscele, Λ sarebbe uguale alla somma delle singole λ_+ e λ_- ioniche.

¹ La conduttanza equivalente tiene conto della carica dello ione; è la conduttanza di una soluzione contenente un grammo-ione di soluto tra due elettrodi paralleli posti ad un cm di distanza tra loro.

TITOLAZIONE CONDUTTOMETRICA

Le misure di conduttanza vengono usate frequentemente per titolazioni quantitative di sistemi nei quali la conduttanza della soluzione varia in maniera tale (prima e dopo il punto di equivalenza) che è possibile tracciare due linee che si intersecano nel punto ricercato.

Titolazione acido forte - base forte

La conduttanza equivalente degli ioni H^+ e OH^- , è molto maggiore (rispettivamente circa 5 volte e 3 volte) di quella degli altri ioni². In una titolazione acido forte-base forte si ottengono punti equivalenti più netti ed accurati. Un esempio tipico può essere una titolazione di HCl con NaOH³

Riportando in diagramma i valori di conducibilità rilevati all'aggiunta di volumi noti di titolanti, si osserva che prima la conducibilità diminuisce rapidamente a causa della neutralizzazione degli ioni H^+ , e, invece, oltrepassato il punto di equivalenza, aumenta rapidamente a causa dell'eccesso di ioni OH^- ⁴.

² La spiegazione sta nel meccanismo di conduzione della corrente di questi ioni, che sfrutta i ponti ad idrogeno tra le molecole d'acqua.

³ Si utilizza titolante molto più concentrato dell'analita per minimizzare l'errore di calcolo compiuto trascurando il fattore di diluizione all'aggiunta di titolante.

⁴ Vedi esercizi relativi a questa sezione.

