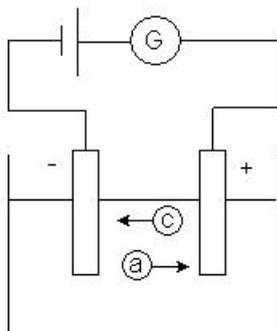


CONDUTTIMETRIA

1. Conducibilità elettrica delle soluzioni

La conduttimetria è una tecnica analitica basata sulla **misura della conducibilità elettrica** delle soluzioni elettrolitiche (cioè contenenti elettroliti, ovvero soluti dissociati in ioni). Non offre una grande gamma di applicazioni analitiche, ma è usata in campo industriale (per esempio nel controllo della purezza dell'acqua demineralizzata) e per studi teorici (ad esempio nella determinazione delle K di dissociazione).



Le soluzioni di elettroliti conducono la corrente elettrica: immergendo due elettrodi inerti in una soluzione elettrolitica e sottoponendoli ad una opportuna d.d.p. si nota nel galvanometro G passaggio di corrente; mentre nei conduttori solidi (come i metalli (conduttori di 1^a classe) la corrente viene trasportata dagli elettroni che fluiscono liberamente nel materiale, nelle soluzioni elettrolitiche (conduttori di 2^a classe) sono gli ioni che, migrando all'elettrodo di segno opposto, trasferiscono la carica in soluzione, chiudendo di fatto il circuito elettrico. Al catodo (-) migrano i cationi (c), mentre all'anodo (+) migrano gli anioni (a). Il fenomeno della **migrazione ionica** giustifica la conducibilità elettrica delle soluzioni di elettroliti.

L'elevata conducibilità elettrica dei metalli è dovuta al legame metallico presente in tali materiali: gli elettroni di legame non sono vincolati in legami direzionali tra due atomi ma sono liberi di muoversi all'interno del reticolo cristallino, costituendo una specie di "gas di elettroni" che può facilmente migrare in seguito all'applicazione di una differenza di potenziale elettrico. La conducibilità elettrica delle soluzioni di elettroliti sarà invece legata alla capacità di migrazione degli ioni e quindi anche le leggi che descrivono il fenomeno saranno diverse. Vi sono varie differenze tra i **conduttori di 1^a e di 2^a classe**:

- la legge di Ohm $V = R \cdot i$ vale in modo rigoroso solo per i metalli (detti anche conduttori a conduzione elettronica) mentre non vale completamente per le soluzioni di elettroliti (dette anche conduttori a conduzione ionica);
- nei conduttori metallici all'aumentare della temperatura di solito diminuisce la capacità di condurre la corrente elettrica: infatti cresce l'ampiezza delle oscillazioni degli atomi attorno al punto in cui sono collocati nel reticolo cristallino del metallo e quindi diventano più probabili le collisioni col "gas di elettroni" che fluisce al loro interno;
- nei conduttori elettrolitici all'aumentare della temperatura di solito aumenta la capacità di condurre la corrente elettrica perché aumenta l'energia cinetica degli ioni e quindi la loro mobilità all'interno della soluzione.

1.1. Conducibilità (o conduttanza)

La conducibilità (o conduttanza) di una soluzione di elettroliti viene indicata con C ed è l'inverso della sua resistenza elettrica R :

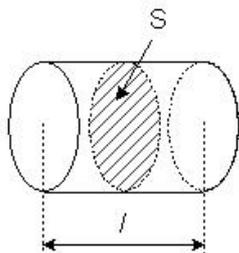
$$C = \frac{1}{R}$$

dove C è espressa in ohm^{-1} (Ω^{-1}), detti Siemens (S), essendo $1\text{S} = 1\ \Omega^{-1}$.

Spesso si usano i sottomultipli come il milliSiemens ($1\text{mS} = 10^{-3}\text{S}$) ed il microSiemens ($1\ \mu\text{S} = 10^{-6}\text{S}$)

1.2. Conducibilità specifica

La seconda legge di Ohm afferma che la resistenza di un conduttore dipende dalla sua geometria, secondo la seguente relazione:

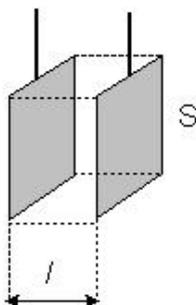


$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

dove ρ è la resistività ($\Omega \cdot \text{cm}$), l è la lunghezza del conduttore (cm) ed S è la sua sezione (cm^2); sostituendo questa relazione nell'equazione precedente si ottiene:

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

L'inverso della resistività ($1/\rho$) viene detta conduttività (o conducibilità specifica o conduttanza specifica) e nel caso di soluzioni elettrolitiche viene indicata con la lettera χ (chi). Di solito la conducibilità C delle soluzioni di elettroliti viene misurata con un apposito apparecchio (il conduttimetro o conduttimetro): l'elemento sensibile è costituito da una coppia di elettrodi piani paralleli, di sezione S e distanti l , costituenti la cella di misura.



Tra i due elettrodi viene applicata la d.d.p. che causa il passaggio di corrente tra i due elettrodi, a causa della migrazione degli ioni che si trovano nel volume di liquido racchiuso tra gli stessi. In pratica la misura della conducibilità è riferita al volume di liquido delimitato dalla superficie degli elettrodi, un volume di sezione S e di lunghezza l . Poiché la geometria di ogni coppia di elettrodi è definita al momento della loro costruzione, il rapporto l/S è costante e viene definito come **costante di cella K**. Si ha quindi:

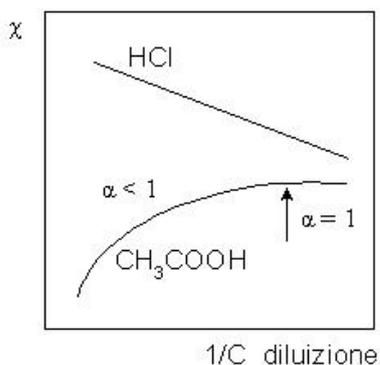
$$C = \chi \cdot \frac{S}{l} \quad \chi = C \cdot \frac{l}{S} \quad \text{da cui: } \chi = C \cdot K$$

Tale relazione costituisce la legge fondamentale della conduttimetria e che evidenzia la diretta proporzionalità tra i due tipi di conducibilità. La conducibilità C può essere misurata con un conduttimetro mentre χ viene calcolata con la semplice equazione precedente, note C e la costante di cella K , che può essere valutata con soluzioni di elettroliti a conducibilità specifica nota.

Le dimensioni dei vari termini sono le seguenti: C (S), K (cm^{-1}), χ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Utilizzando una cella di misura con $S = 1 \text{ cm}^2$ e con elettrodi distanti $l = 1 \text{ cm}$, è evidente che $K = 1 \text{ cm}^{-1}$ e quindi la conducibilità C e la conducibilità specifica χ coincidono numericamente, per cui i fattori che ne influenzano una, agiranno anche sull'altra.

I fattori che agiscono sui meccanismi di conduzione sono numerosi:

1. **Concentrazione ionica della soluzione:** il trasporto di carica in soluzione è dovuta alla migrazione degli ioni dell'elettrolita all'elettrodo di segno opposto; è proprio questo trasporto che chiude il circuito e consente il passaggio di corrente. E' quindi evidente che al diminuire della concentrazione ionica, cioè all'aumentare della diluizione $1/C$ (dove C in questo caso è la concentrazione dell'elettrolita), si registrerà una proporzionale diminuzione di conducibilità, come mostrato di seguito:



Indicando con α il grado di dissociazione, negli elettroliti forti ($\alpha = 1$ fin da subito) la conducibilità specifica diminuisce quasi linearmente in funzione della diluizione; perché diminuisce il numero di ioni per unità di volume.

Gli elettroliti deboli hanno inizialmente $\alpha < 1$ e quindi la diluizione li dissocia, aumentando il numero di ioni e quindi anche χ . In seguito χ rimane pressoché costante perché solo a diluizioni molto elevate α diventa uguale a 1 e quindi solo per C bassissime, cioè valori di $1/C$ molto elevati, si avrebbe diminuzione di χ .

2. **Cariche ioniche:** a parità di concentrazione, uno ione bivalente trasporta una carica doppia rispetto ad uno monovalente, per cui χ aumenta all'aumentare della carica ionica
3. **Velocità di migrazione:** a parità del campo elettrico applicato, la velocità di migrazione di uno ione dipende anche dal rapporto carica/raggio, dalla sua massa, dalle interazioni con gli altri ioni e con il solvente e dalle viscosità del solvente.

Le interazioni ione-ione sono descritte dalla **teoria di Debye-Hückel**, che riguarda proprio la migrazione degli ioni in soluzione per effetto di un campo elettrico. La teoria mette in rilievo due effetti:

- **Effetto di asimmetria:** gli ioni in soluzione sono solvatati, cioè circondati da molecole di solvente e da ioni di carica opposta (atmosfera ionica); quando lo ione migra per effetto del campo elettrico la sua atmosfera ionica si dissolve in coda allo ione e si riforma davanti ad esso. Il tempo necessario per la riformazione dell'atmosfera ionica è detto tempo di rilassamento ed ha l'effetto di rallentare

il moto dello ione: infatti la soluzione deve essere sempre elettricamente neutra per cui lo ione non può muoversi liberamente ma sempre circondato dalla sua atmosfera ionica.

- *Effetto elettroforetico*: gli ioni, quando migrano in soluzione, subiscono un attrito, dovuto all'atmosfera ionica, di carica opposta, che tende a migrare in senso opposto. Il moto in controcorrente di ogni ione rispetto all'ambiente che lo circonda è detto effetto elettroforetico e ne provoca un ulteriore rallentamento.

Tali effetti hanno una diversa influenza per i vari ioni, che quindi migrano con velocità diverse: ioni come H^+ ed OH^- hanno le maggiori velocità di migrazione perché risentono di meno degli effetti di asimmetria ed elettroforetico.

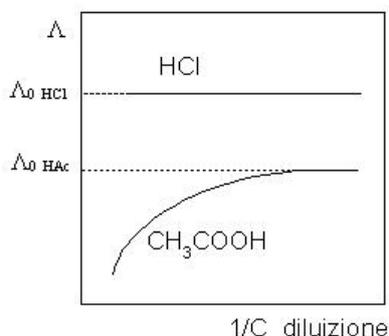
4. Temperatura: la variazione di temperatura agisce sia sulla dissociazione degli elettroliti deboli sia sulla loro velocità di migrazione; di solito χ cresce al crescere della temperatura.

1.3. Conducibilità equivalente

La conducibilità specifica χ è molto utile in conduttimetria perché il suo valore è indipendente dal tipo di cella utilizzato nella misura; tuttavia dipende dal tipo di elettrolita (dalla carica ionica, ecc.) e dalla sua concentrazione e quindi non è adatta per effettuare confronti tra elettroliti diversi. Si definisce quindi la conducibilità equivalente Λ come prodotto tra la conducibilità specifica χ ed il volume equivalente V_e , cioè il volume di soluzione che contiene 1 grammo equivalente di elettrolita; V_e è dato dal rapporto $1000/N$ dove N è la normalità:

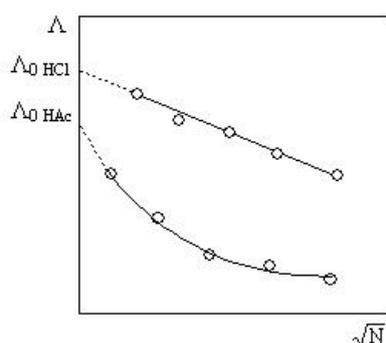
$$\Lambda = \chi \cdot V_e = \chi \cdot \frac{1000}{N}$$

In questa relazione si ha che: Λ ($S \cdot cm^2$). Per esempio per una soluzione 1 N il volume equivalente V_e è pari ad 1 litro (cioè 1.000 ml), per una soluzione 0,1 N è pari a 10 litri (cioè 10.000 ml), ecc. In definitiva quindi la conducibilità equivalente è definita come la conducibilità di una soluzione in cui è sciolto 1 equivalente di elettrolita, compreso interamente tra due elettrodi alla distanza di 1 cm. Per valutare Λ si misura C , quindi si calcola χ nota la costante di cella K dell'apparecchio di misura ed infine si calcola V_e nota la N della soluzione.



La conducibilità equivalente Λ è la conducibilità di una soluzione che contiene 1 mole di cariche elettriche; non dipende dalla carica degli ioni e quindi consente di fare confronti tra elettroliti diversi. E' interessante vedere cosa accade a Λ in funzione della diluizione $1/C$, cioè al diminuire della concentrazione C . Per gli elettroliti forti rimane pressoché costante perché χ diminuisce ma V_e aumenta e i due effetti si compensano. Per gli elettroliti deboli la diluizione provoca inizialmente la dissociazione con forte aumento del numero di ioni e quindi Λ inizialmente cresce a causa del forte incremento di χ ; solo a diluizioni elevate si raggiunge lo stesso comportamento degli elettroliti forti.

In tutti i casi si tende ad un valore limite, a diluizione infinita, detto **conducibilità equivalente limite** (ovvero a diluizione infinita) Λ_0 , caratteristico per ogni elettrolita, che viene espresso con la stessa unità di Λ , cioè in $S \cdot cm^2$. Λ_0 dipende solo dalla mobilità degli ioni dell'elettrolita, cioè dalla loro velocità di migrazione, in quanto è definito **a diluizione infinita** (e quindi per V_e infinito), condizione alla quale le interazioni tra gli ioni sono trascurabili. Pertanto lo stesso ione, presente in elettroliti diversi, a diluizione infinita migra con la stessa velocità. I valori numerici di Λ_0 per gli elettroliti forti possono essere determinati sperimentalmente per estrapolazione grafica come mostrato di seguito:



Si producono vari standard dell'elettrolita a concentrazione nota, per ognuno si misura C , quindi si calcola Λ ed infine si riportano i dati nel grafico a fianco. Prolungando la retta si trova il valore di conducibilità equivalente limite Λ_0 .

Lo stesso procedimento non fornisce risultati soddisfacenti per gli elettroliti deboli, in quanto essi sono caratterizzati da forti variazioni di conducibilità anche ad elevate diluizioni (in seguito alla progressiva dissociazione). In questo caso si può applicare la **legge di Kohlrausch** "della indipendente mobilità degli ioni"

$$\Lambda_0 = l_{0+} + l_{0-} \quad \text{legge di Kohlrausch}$$

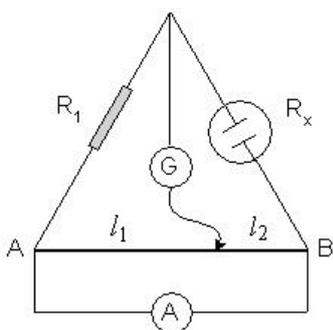
Questa legge, che vale a diluizione infinita dove le interazioni tra gli ioni sono trascurabili, afferma che la conducibilità equivalente limite di un elettrolita è la somma della **mobilità a diluizione infinita** del catione (l_{0+}) e la mobilità a diluizione infinita dell'anione (l_{0-}). Tali valori di mobilità sono stati determinati sperimentalmente e sono tabellati.

Consultando tali tabelle si può vedere che gli ioni più mobili, che quindi forniscono il maggior contributo alla conducibilità complessiva della soluzione, sono l'H⁺ tra i cationi e l'OH⁻ tra gli anioni. Infatti:

- mobilità dei cationi: 50-70 S·cm² ; mobilità di H⁺: 350 S·cm²
- mobilità degli anioni: 40-80 S·cm²; mobilità di OH⁻: 198 S·cm²

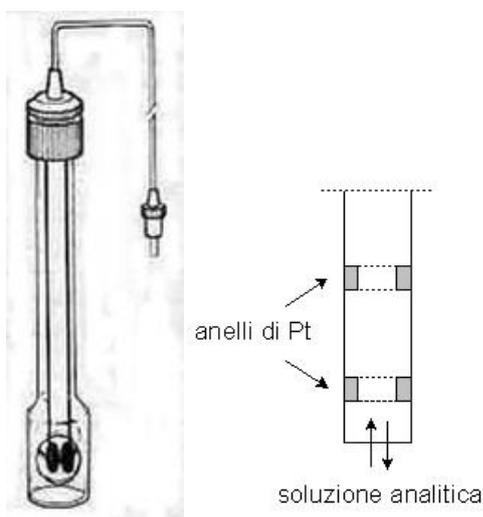
2. Conduttimetro

Lo schema classico del conduttimetro è basato su di un circuito elettrico detto **ponte di Kohlrausch**, schematizzato di seguito:



si tratta di una versione modificata del ponte di Wheatstone, alimentato in corrente alternata (a circa 1.000 Hz) e ad una tensione di 200 V, prodotti dall'alimentatore A; si utilizza una tensione alternata per non provocare elettrolisi sugli elettrodi, ma semplice migrazione degli ioni, che modifica continuamente il senso a causa dell'alternanza di polarità degli elettrodi. Sono presenti nel circuito una resistenza nota R_1 e la cella di misura, avente resistenza incognita R_x ; mediante un cursore mobile che viene fatto scorrere sul filo AB calibro, cioè a sezione costante, si cerca la posizione che annulla il passaggio di corrente sul galvanometro G. Quando si trova la posizione in cui nel galvanometro non passa corrente vale la relazione:

$$\frac{R_1}{l_1} = \frac{R_x}{l_2} \quad \text{da cui:} \quad R_x = R_1 \cdot \frac{l_2}{l_1} \quad \text{ed infine:} \quad C_x = \frac{1}{R_x}$$



misurando quindi le due lunghezze del filo a sezione costante su cui si sposta il cursore, nota R_1 , si può valutare la resistenza R_x della cella di misura e quindi la sua conducibilità C_x .

La **cella conduttometrica** può avere forme diverse a seconda delle soluzioni che si vogliono analizzare; di solito è formata da un tubo di vetro, aperto nella parte inferiore, in cui sono posizionati 2 elettrodi di Pt platinato, ricoperti cioè di Pt spugnoso, per avere una grande superficie di contatto con la soluzione: i due elettrodi hanno una sezione di 1 cm² e sono distanti 1 cm, anche se col tempo tendono a deformarsi; il rapporto l/S è detto costante di cella K (dove S è la sezione ed l è la distanza) e deve essere controllato periodicamente, poiché $K = 1 \text{ cm}^{-1}$ solo in teoria.

E' molto importante la manutenzione della cella: lo strato di Pt non deve staccarsi né incrostarsi; di solito la cella viene conservata immersa in acqua semplicemente per garantire una adeguata bagnabilità dello strato di Pt; eventuali depositi di grasso possono essere rimossi con etere. Dopo ogni utilizzo è buona norma lavarli con etanolo o acetone ed acqua.

Oggi sono in uso celle conduttimetriche per misure in alta frequenza costituite da **due anelli di Pt** immersi nella soluzione analitica, tra i quali si misura la corrente che passa nel circuito. La cella ad anelli permette misure più precise e stabili ed è di più agevole manutenzione.

3. Titolazioni conduttimetriche

La conduttimetria può essere utilizzata per **misure dirette di conducibilità**: in tal caso è necessario controllare preliminarmente il valore della K di cella (utilizzando una soluzione di KCl a titolo noto e quindi a conducibilità nota a temperatura costante). Un esempio di misura diretta è il controllo di qualità su acqua proveniente da processi di deionizzazione mediante resine scambio-ioniche: quando la conducibilità supera un certo valore, le resine sono esaurite e quindi si deve procedere alla loro rigenerazione.

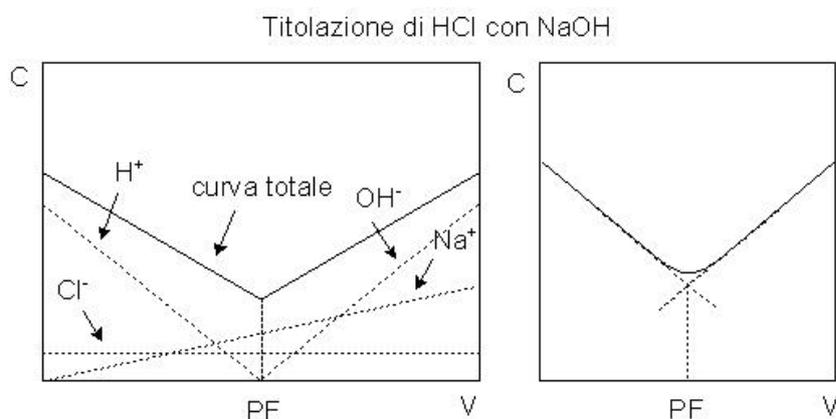
In campo analitico di solito si effettuano misure relative, cioè la conduttimetria è utilizzata come sistema indicatore strumentale per la rilevazione del PF di una titolazione, detta in tal caso **titolazione conduttimetrica**. Si può applicare a tutte quelle analisi volumetriche che producono variazione del numero complessivo di ioni o che provocano una variazione di mobilità degli stessi.

La conduttimetria è adatta quando nella titolazione sono coinvolti poche specie ioniche; quando sono presenti molte specie ioniche è preferibile seguire la titolazione per via potenziometrica con elettrodi specifici.

Verranno esaminati di seguito alcuni esempi.

Titolazioni acido base: ad esempio in una titolazione acido forte-base forte, come HCl titolato con NaOH, si ha la seguente reazione: $H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow H_2O + Cl^- + Na^+$

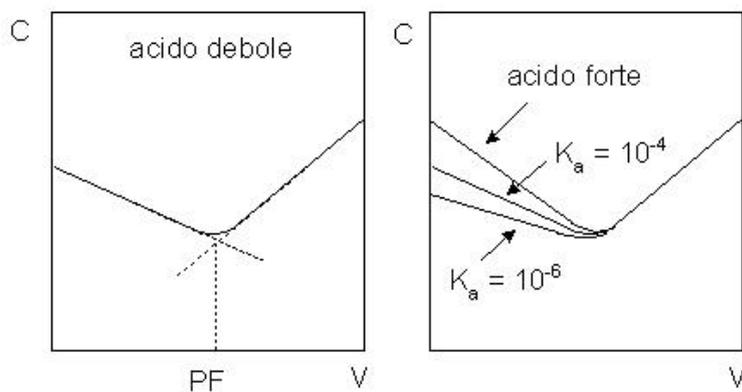
Nel grafico seguente sono riportati i contributi dei singoli ioni in soluzione alla conducibilità totale misurata.



Inizialmente si ha una netta diminuzione di conducibilità, perché viene eliminato lo ione H^+ , che ha la maggiore mobilità. Il contributo di Cl^- è pressoché costante mentre aumenta progressivamente il contributo di Na^+ che viene aggiunto durante la titolazione. Al punto finale (PF) il contributo di H^+ è trascurabile poiché tali ioni provengono solo dalla dissociazione dell'acqua e quindi la conducibilità totale C è minima. Dopo il PF inizia il contributo degli OH^- , anch'essi con elevata mobilità, pertanto la conducibilità totale riprende a salire.

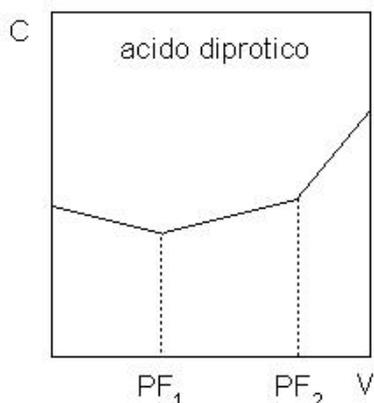
Osservando il grafico si nota che la conducibilità complessiva è la somma, in ogni punto, del contributo dei singoli ioni. In realtà nella titolazione conduttimetrica sperimentale non vi è una variazione così netta nella pendenza, ma la curva risulta arrotondata; il PF della titolazione può essere ricavato per estrapolazione grafica, come mostrato nel secondo grafico.

Simili sono gli andamenti per le altre titolazioni acido-base:



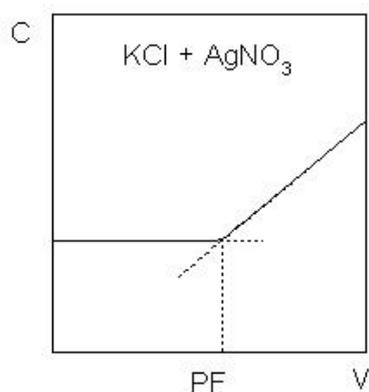
Come si vede, nel caso di un acido debole titolato con una base forte, la variazione di pendenza è meno netta nel tratto iniziale della curva e quindi è più difficile individuare graficamente il PF. Questo fenomeno si accentua al diminuire della forza dell'acido oppure, a parità di acido, al diminuire della sua concentrazione, come si vede dal grafico di sinistra, dove sono messe a confronto curve di titolazione di acidi a forza decrescente.

Quando l'acido ha una K_a inferiore a 10^{-8} non è di fatto titolabile mediante conduttimetria perché il ramo iniziale della curva non ha alcun tratto rettilineo ma è ridotto ad un ampio arco, che impedisce una corretta estrapolazione grafica per l'individuazione del PF.

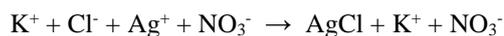


È anche possibile titolare un acido debole diprotico del tipo H_2A con un base forte; in questo caso, se il rapporto tra le due pK di dissociazione acida è maggiore o uguale a 4, ovvero $pK_{a1}/pK_{a2} > 4$ (quindi $K_{a1}/K_{a2} > 10^4$), allora i due equilibri si possono considerare indipendenti, cioè dissociati in modo successivo ed indipendente tra loro, e quindi si potranno rilevare due PF, relativi alla neutralizzazione dei due H: il primo relativo alla K_{a1} , l'altro relativo alla K_{a2} .

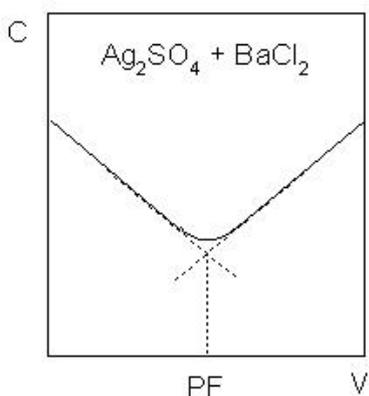
Titolazione di precipitazione: la curva che si ottiene varia a seconda del tipo di titolazione; consideriamo alcuni esempi, in cui si vedrà che l'andamento della curva può essere più o meno favorevole per la rilevazione grafica del PF della titolazione.



Nella titolazione argentometrica dei cloruri con $AgNO_3$ a titolo noto rappresentata a fianco avviene la seguente reazione:



prima del PF la precipitazione di $AgCl$ elimina gli ioni Cl^- e li sostituisce con gli ioni NO_3^- , che hanno mobilità molto simile e quindi la conducibilità rimane praticamente costante. Dopo il PF si ha un eccesso di Ag^+ e di NO_3^- e quindi si ha un netto aumento di conducibilità. Dall'extrapolazione grafica delle curve si ricava il PF.



Nella titolazione di Ag_2SO_4 con $BaCl_2$ rappresentata a fianco avviene la seguente reazione:



si ha la contemporanea precipitazione di $AgCl$ e $BaSO_4$, che provoca l'iniziale diminuzione di conducibilità, in quanto spariscono degli ioni senza essere sostituiti. Dopo il PF si ha un eccesso di titolante $BaCl_2$ e l'eccesso dei suoi ioni provoca un rapido aumento della conducibilità. Questa situazione è più favorevole di quella precedente per la rilevazione grafica del PF.