

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Si basa sulla **misura della conducibilità elettrica** di una **soluzione** elettrolitica e/o della sua **variazione** al variare del tipo o della **concentrazione delle specie ioniche** in essa presenti.

Applicazioni:

- titolazioni
- determinazione della costante di dissociazione
- determinazione del prodotto di solubilità

Gli elettroliti in soluzione sono in effetti dei conduttori.

Pertanto è valida la legge di Ohm:

$$V = I * R$$

L'intensità di corrente che passa attraverso un conduttore è direttamente proporzionale alla differenza di potenziale applicata ed inversamente proporzionale alla sua resistenza:

$$I = V/R$$

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

In base alla seconda legge di Ohm la resistenza dipende dalla geometria del conduttore.

È direttamente proporzionale alla resistenza specifica o resistività (ρ) che è caratteristica di ogni materiale ed è direttamente proporzionale alla lunghezza del conduttore (l) e inversamente proporzionale alla sua sezione (s) (l/s : costante di cella della cella conduttimetrica):

$$R = \rho * l/s \quad \text{espressa in OHM, } \Omega$$

La **conducibilità** (o conduttanza) è l'**inverso** della **resistenza**

$$C = 1/R = 1/\rho * s/l \quad \text{espressa in } \Omega^{-1} = \text{SIEMENS, S}$$

L'inverso della resistenza specifica è la **conducibilità specifica** o conduttività (k)

$$1/\rho = k \quad \text{espressa in } \Omega^{-1} * \text{cm}^{-1}$$

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Nel caso in cui il conduttore sia una soluzione elettrolitica, la sua conducibilità si misura con una **cella conduttimetrica**.

La misura sperimentale della conducibilità di una soluzione si effettua determinando la resistenza della soluzione stessa, che viene posta tra due elettrodi (cella).

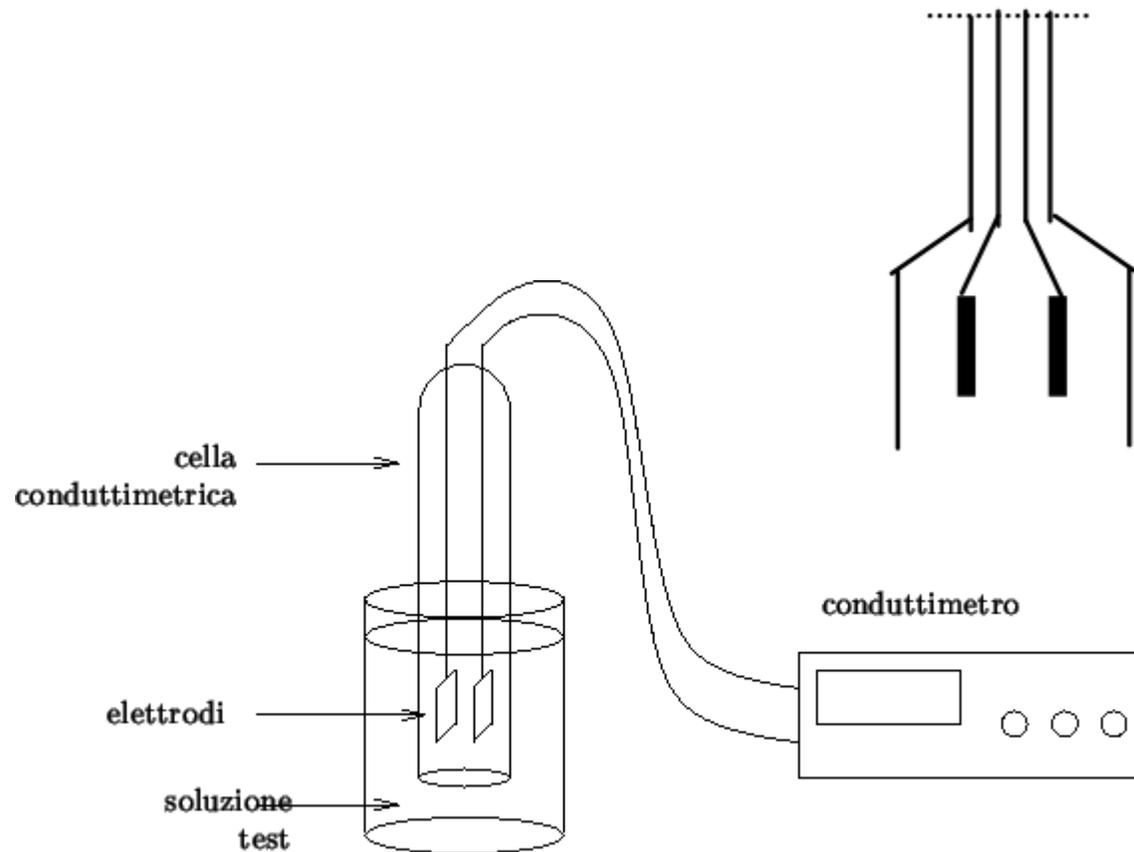
In pratica, una porzione di soluzione viene confinata tra due elettrodi (generalmente di platino). Uno strumento (**conduttimetro**) fa circolare una corrente alternata di elevata frequenza fra gli elettrodi e misura la resistenza della soluzione compresa fra essi. L'inverso di tale resistenza è naturalmente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

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.

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

CELLA CONDUTTOMETRICA



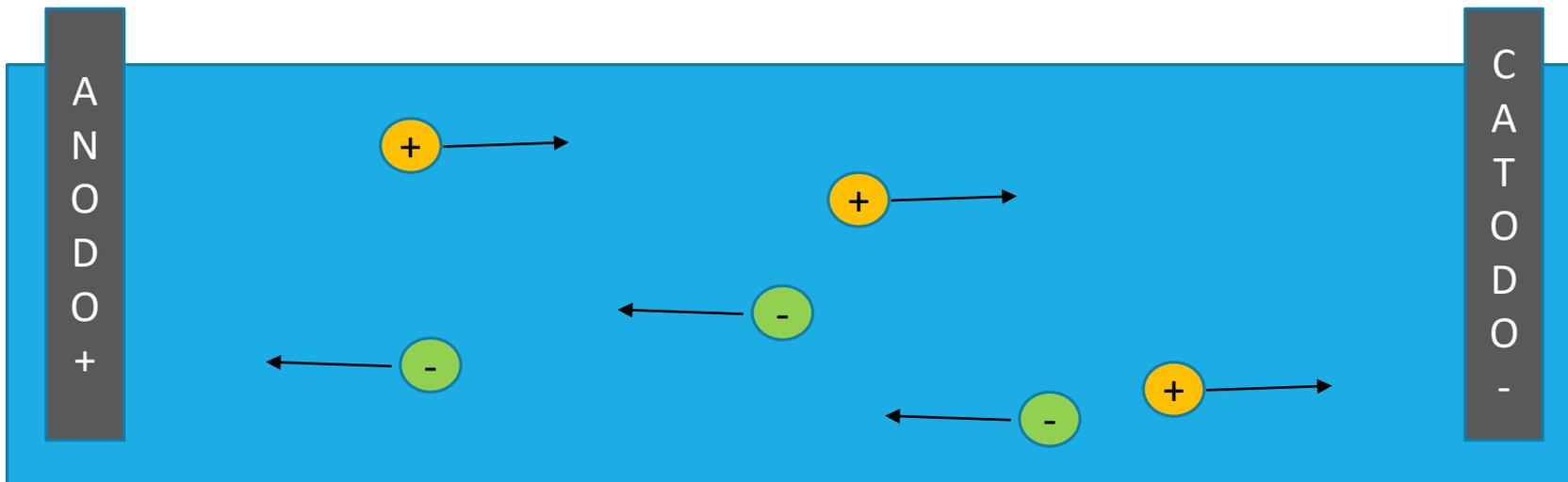
- può avere forme diverse
- di solito è formata da un tubo di vetro, aperto nella parte inferiore, in cui sono posizionati 2 elettrodi di Pt platinato, ricoperti cioè di Pt spugnoso, per avere una grande superficie di contatto con la soluzione
- i due elettrodi hanno una sezione di 1 cm^2 e sono distanti 1 cm , anche se col tempo tendono a deformarsi; il rapporto l/s è quindi 1.

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Gli elettroliti in soluzione sono dei conduttori: la carica libera si muove.

La conduzione della corrente elettrica attraverso la soluzione elettrolitica coinvolge la migrazione di specie positive verso il catodo e di specie negative verso l'anodo.



Metodi elettrochimici:

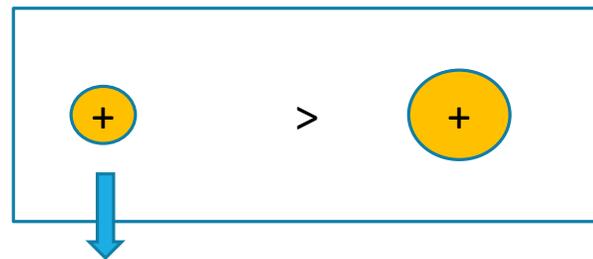
CONDUTTOMETRIA

La conducibilità di una soluzione è determinata dalla mobilità delle cariche ioniche in essa contenute verso l'elettrodo di carica opposta: quindi dalla concentrazione e dalla forza dell'elettrolita (es. dimensione e carica).

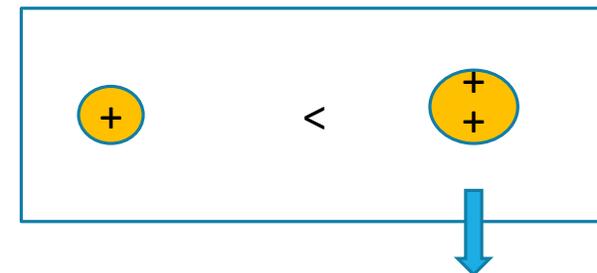
$$C = k * s/l$$

k corrisponde alla conducibilità di 1 mL di soluzione compresa tra due elettrodi di 1 cm² di superficie, disposti a 1 cm di distanza.

Essa esprime quindi l'attitudine della soluzione a condurre la corrente e dipende dal tipo di specie ionica presente nella soluzione.



Lo ione più piccolo trasferisce meglio la carica perché la sua densità di carica è maggiore



Lo ione bivalente trasferisce meglio la carica di uno monovalente

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Si definisce quindi una nuova grandezza: **conducibilità equivalente**, Λ che è caratteristica dello ione a prescindere dalla sua concentrazione

$$\Lambda = \frac{k * 1000}{N}$$

che quindi corrisponde alla conducibilità di un equivalente di soluto contenuto fra due elettrodi di 1 cm^2 di superficie, disposti a 1 cm di distanza.

Il fattore 1000 infatti è necessario perché N è espressa in eq/L , mentre k si riferisce a $s=1 \text{ cm}^2$ ed $l=1 \text{ cm}$ per cui per un volume di 1 cm^3 ($L = 1000 \text{ cm}^3$).

Sostituendo quindi k con Λ nella formula di C si ha:

$$C = k * s/l = \frac{\Lambda * N}{1000} * s/l$$

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Si definisce quindi una nuova grandezza: **conducibilità equivalente**, Λ che è caratteristica dello ione a prescindere dalla sua concentrazione

$$\Lambda = \frac{k * 1000}{N}$$

che quindi corrisponde alla conducibilità di un equivalente di soluto contenuto fra due elettrodi di 1 cm^2 di superficie, disposti a 1 cm di distanza.

Il fattore 1000 infatti è necessario perché N è espressa in eq/L , mentre k si riferisce a $s=1 \text{ cm}^2$ ed $l=1 \text{ cm}$ per cui per un volume di 1 cm^3 ($L = 1000 \text{ cm}^3$).

Sostituendo quindi k con Λ nella formula di C si ha:

$$C = k * s/l = \frac{\Lambda * N}{1000} * s/l$$

↓
Misura sperimentale

→ incognita
→ Distanza tra gli elettrodi

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Conducibilità equivalente a diluizione infinita Λ^0 : dipende solamente dalle caratteristiche del catione e dell'anione di cui è composto un elettrolita (e dalle loro interazioni con il solvente, ma *non* dalle loro interazioni reciproche).

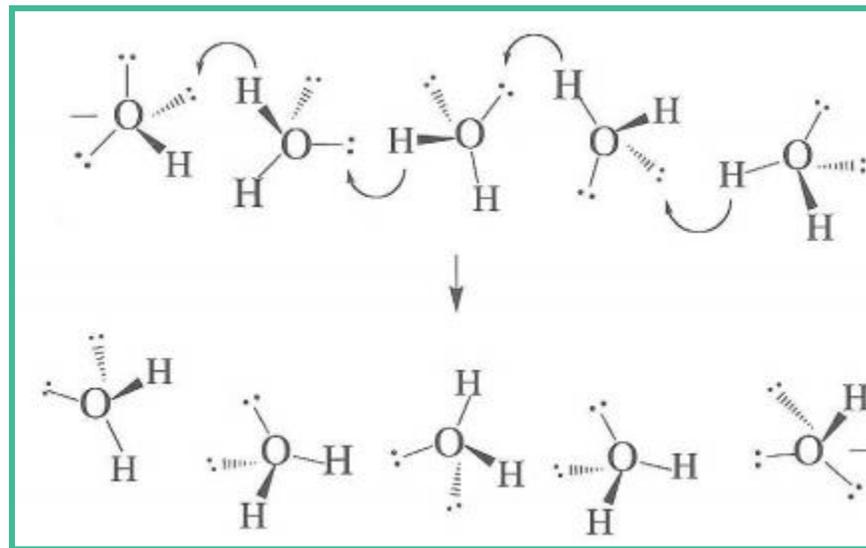
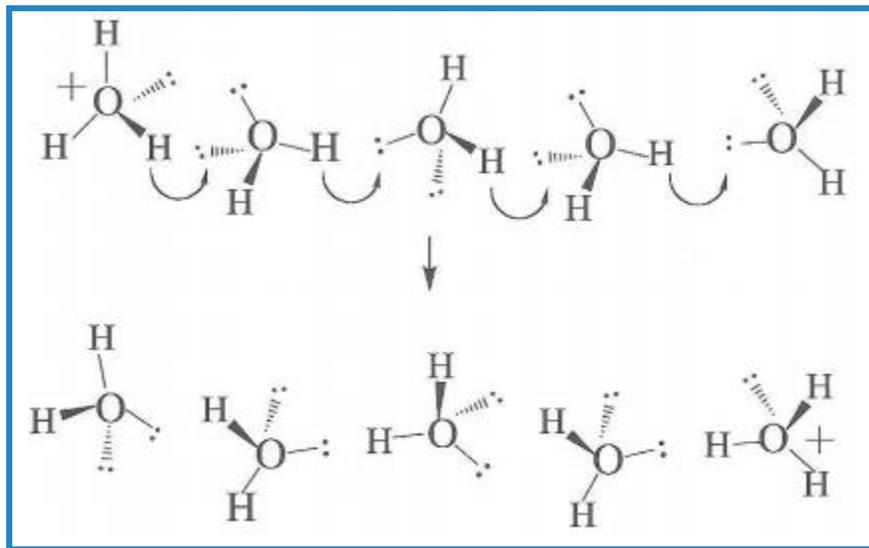
$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Cationi				Anioni			
specie	λ_+^0	specie	λ_+^0	specie	λ_-^0	specie	λ_-^0
$H^+ (H_3O^+)$	349,85	$1/2 Hg^{2+}$	63,6	OH^-	197,60	HCO_3^-	44,5
K^+	73,50	$1/2 Ca^{2+}$	59,5	CN^-	82,9	H_3C-COO^-	40,9
NH_4^+	73,40	$1/2 Co^{2+}$	55,0	Br^-	78,17	IO_3^-	40,75
Ag^+	61,92	$1/2 Mg^{2+}$	53,1	Cl^-	76,35	$H_2PO_4^-$	36,0
Na^+	50,15	$1/2 Fe^{2+}$	53,0	NO_3^-	71,44	$1/2 CrO_4^{2-}$	83,0
Li^+	38,64	$1/2 Zn^{2+}$	52,8	ClO_3^-	64,6	$1/2 SO_4^{2-}$	80,0
$1/2 Pb^{2+} (27)$	70,0	$1/3 Fe^{3+}$	68,0	MnO_4^-	61,0	$1/2 CO_3^{2-}$	69,3
$1/2 Ba^{2+}$	63,6	$1/3 Cr^{+3}$	67,0	F^-	55,4	$1/2 ossalico^{2-}$	24,0

Metodi elettrochimici:

CONDUTTIMETRIA

Cationi		Anioni	
specie	λ_+^0	specie	λ_-^0
$H^+ (H_3O^+)$	349,85	OH^-	197,60

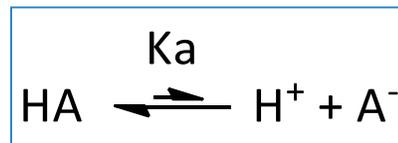


Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Le molecole neutre non conducono, ma in alcune soluzioni queste da neutre possono diventare cariche :

Acido debole → in soluzione, anche se poco, si dissocia parzialmente in due specie cariche.



Sali poco solubili



Metodi elettrochimici:

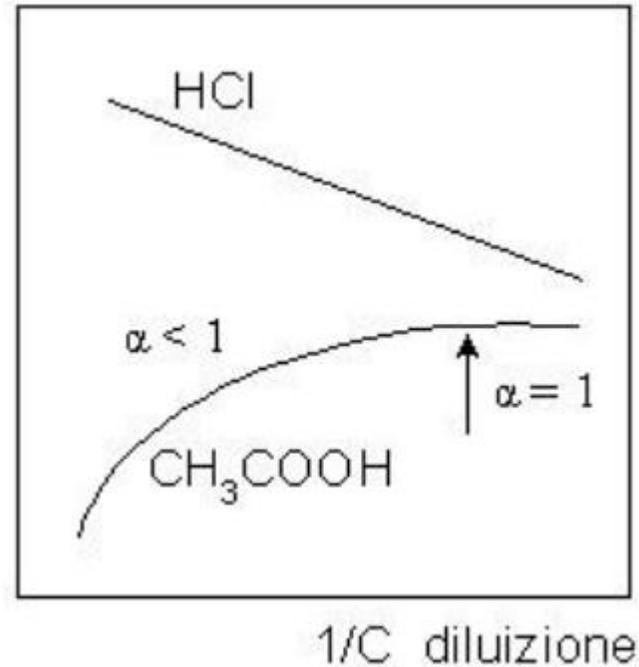
CONDUTTOMETRIA

Acido debole vs acido forte

La conducibilità specifica k di elettroliti forti con grado di dissociazione $\alpha = 1$ diminuisce quasi linearmente in funzione della diluizione, perché diminuisce il numero di ioni per unità di volume.

Elettroliti deboli hanno inizialmente $\alpha < 1$ e quindi la diluizione li dissocia, aumentando il numero di ioni e quindi anche k che in seguito a ulteriore diluizione rimane pressoché costante perché solo a diluizioni molto elevate α diventa uguale a 1.

k

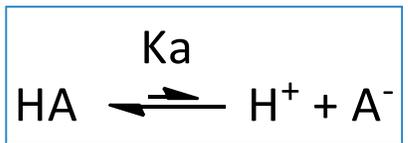
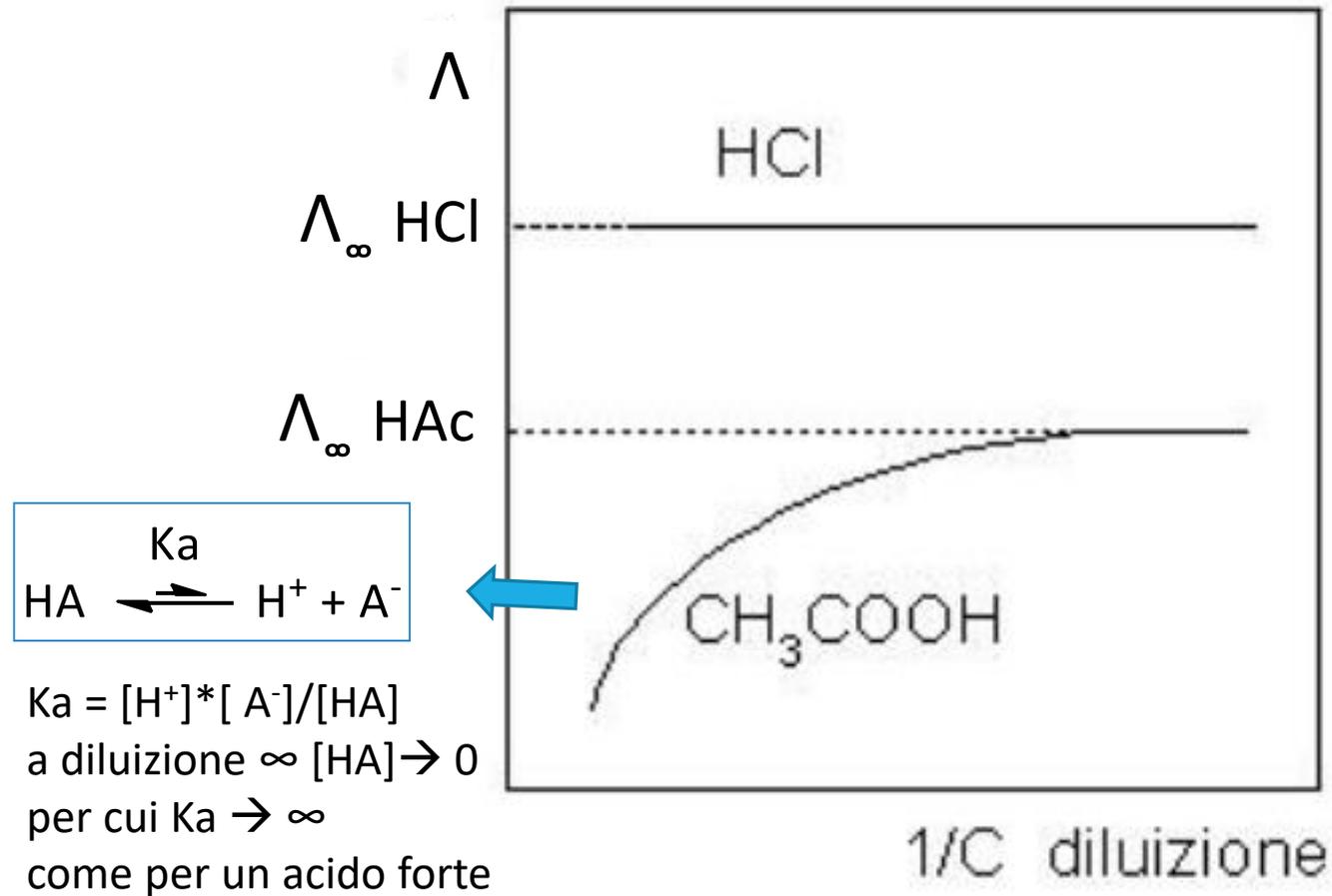


$$\Lambda = \frac{k * 1000}{N}$$

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Acido debole vs acido forte



$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
a diluizione ∞ $[\text{HA}] \rightarrow 0$
per cui $K_a \rightarrow \infty$
come per un acido forte

$$\Lambda = \frac{k * 1000}{N}$$

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Acido debole vs acido forte

α = *grado di dissociazione*: frazione di sostanza inizialmente presente che si dissocia

$$[\text{HA}] = C - C\alpha = C(1 - \alpha)$$

C = concentrazione iniziale di HA

$$[\text{A}^-] = C\alpha$$

$$[\text{H}^+] = C\alpha$$



$$K_a = \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \approx C\alpha^2$$

Per acidi deboli il grado di dissociazione è trascurabile rispetto a 1

α diminuisce al crescere della concentrazione

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Acido debole

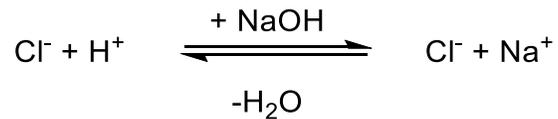
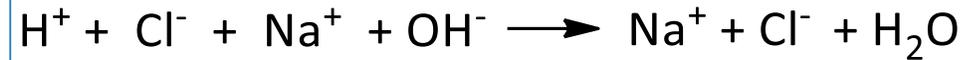
Poiché il grado di dissociazione è una misura diretta di quanti ioni si formano in soluzione a partire da una certa concentrazione formale di elettrolita, la conducibilità di una soluzione contenente un elettrolita debole **aumenta con la concentrazione *meno di quanto ci si potrebbe aspettare***. Tenendo presente la relazione $k = (\Lambda * N)/1000$, ciò si manifesta in una diminuzione di Λ con la concentrazione.

Se la concentrazione aumenta, è Λ che diminuisce, mentre k aumenta, come ci aspettiamo che debba essere. Possiamo dire che la diminuzione di Λ fa sì che l'aumento di k sia inferiore alle previsioni.

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Titolazione acido forte-base forte

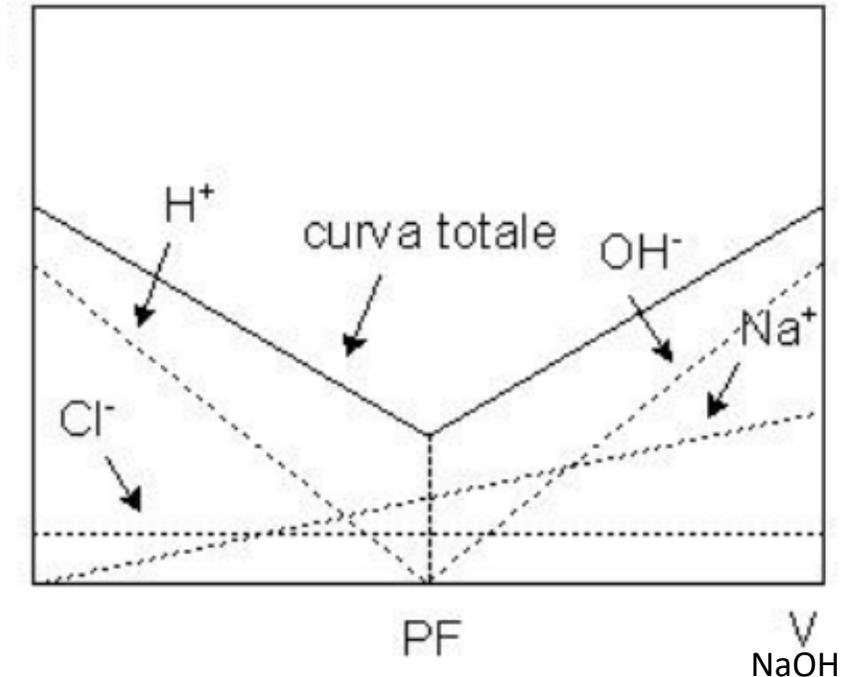


Prima del PE: la diminuzione del contributo degli ioni H^+ alla conducibilità totale della soluzione non è compensata dall'aumento del contributo dovuto agli ioni Na^+ e quindi si osserva un *calo* di conducibilità.

$$C = \frac{\sum_i \Lambda_i N_i}{1000} * \text{s/l}$$

Conducibilità equivalente

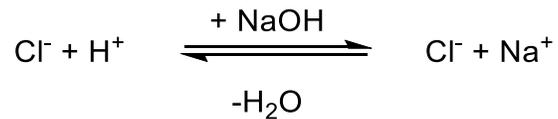
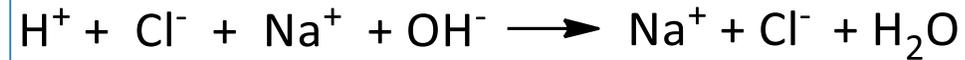
H^+	350
Na^+	50
Cl^-	76
OH^-	199



Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Titolazione acido forte-base forte

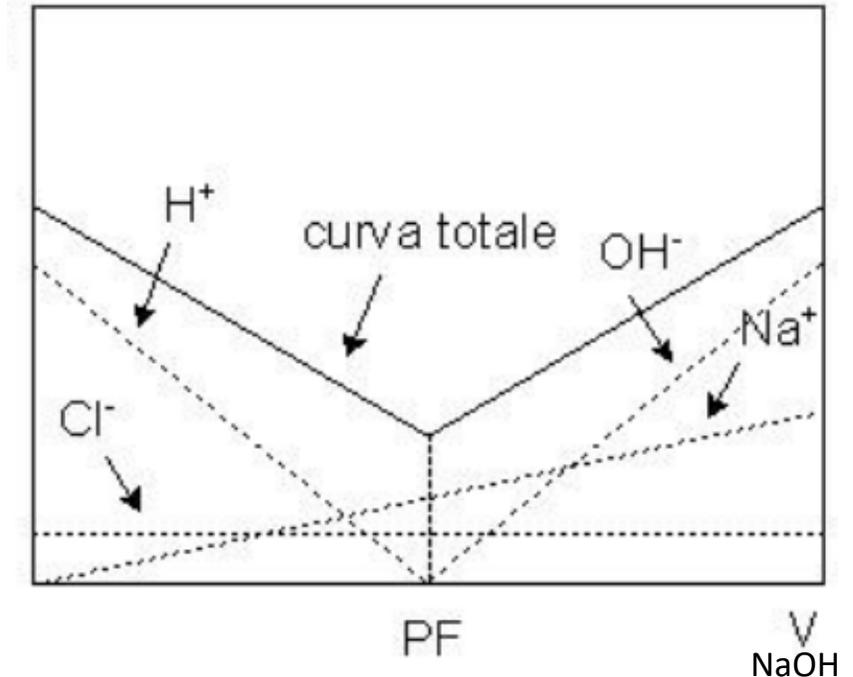


Dopo il PE: l'idrossido di sodio che si aggiunge non viene più neutralizzato da HCl, per cui in soluzione si ha un aumento della concentrazione di ioni Na^+ e OH^- . Ciò comporta un *aumento* di conducibilità, che sarà di nuovo proporzionale al volume di soluzione titolante aggiunto. L'andamento della curva di titolazione dopo il punto finale sarà pertanto quello di una retta con pendenza positiva.

$$C = \frac{\sum_i \Lambda_i N_i}{1000} * \text{s/l}$$

Conducibilità equivalente

H^+	350
Na^+	50
Cl^-	76
OH^-	199



Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Titolazione acido forte base forte

$$C = \frac{\sum_i \Lambda_i N_i}{1000} * s/l$$

da 50 mL a 100 mL
aumento del 100%



	A	T	al PE
TITOLAZIONE CLASSICA	50 mL	50 mL	V _{TOT} = 100 mL
	0.1 N	0.1 N	
	n° eq = (50 * 0.1)/1000	n° eq = (50 * 0.1)/1000	
TITOLAZIONE CONDUTTOMETRICA	500 mL	5 mL	V _{TOT} = 505 mL
	0.01 N	1 N	
	stesso numero di eq		

TRASCURABILE



da 500 mL a 505 mL
aumento dell'1%



Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Titolazione acido debole con base forte

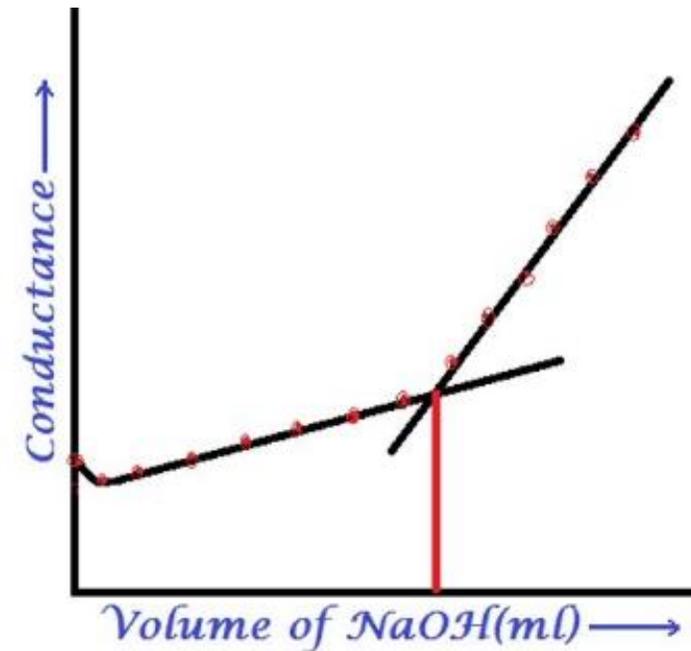
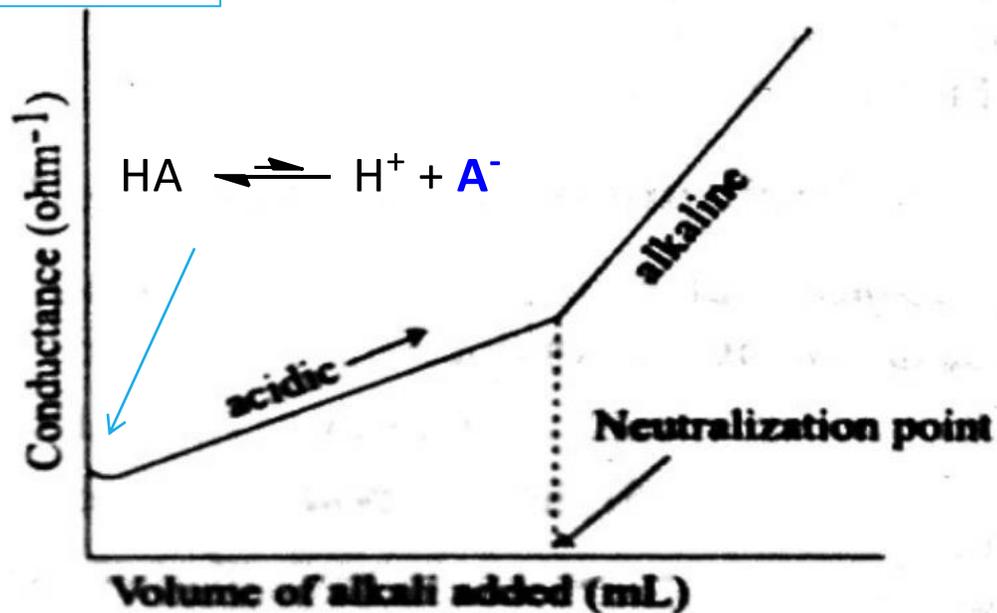
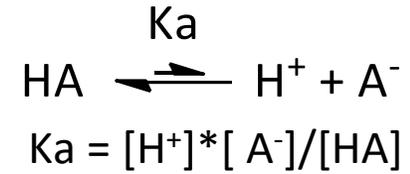
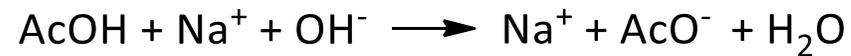
Cond. Eq.

H⁺ 350

Na⁺ 50

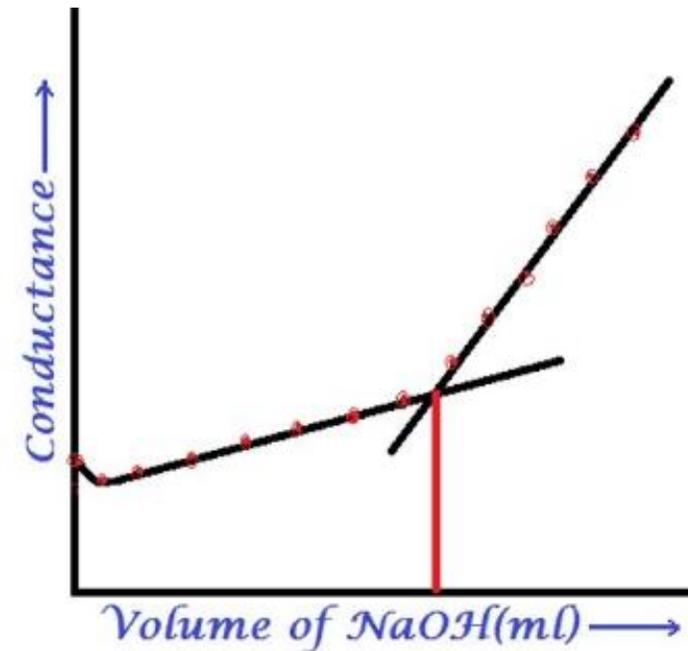
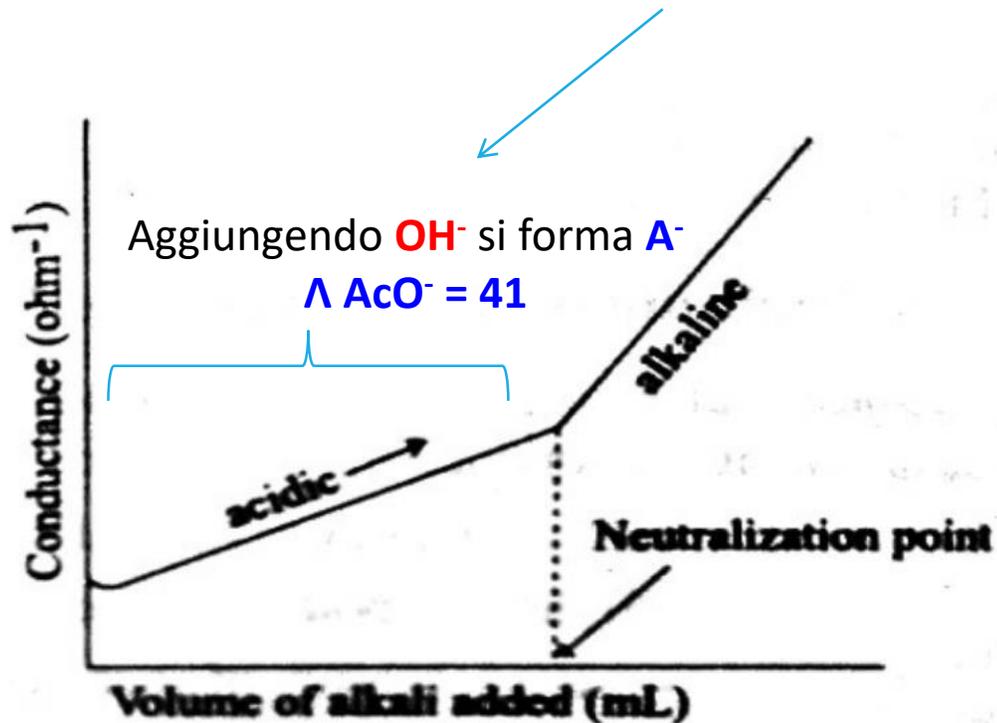
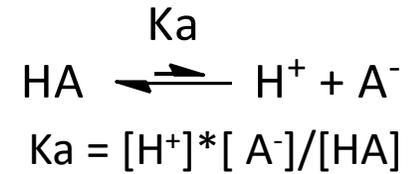
AcO⁻ 41

OH⁻ 199



Metodi elettrochimici: CONDUTTOMETRIA

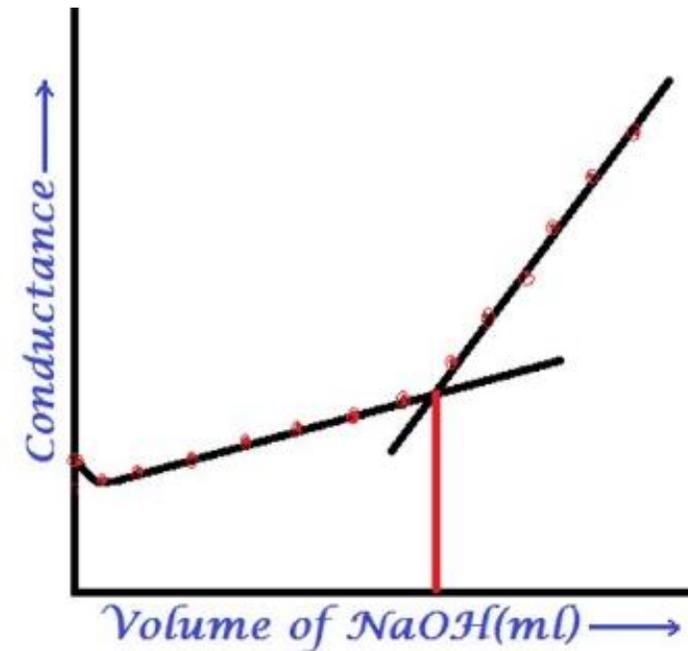
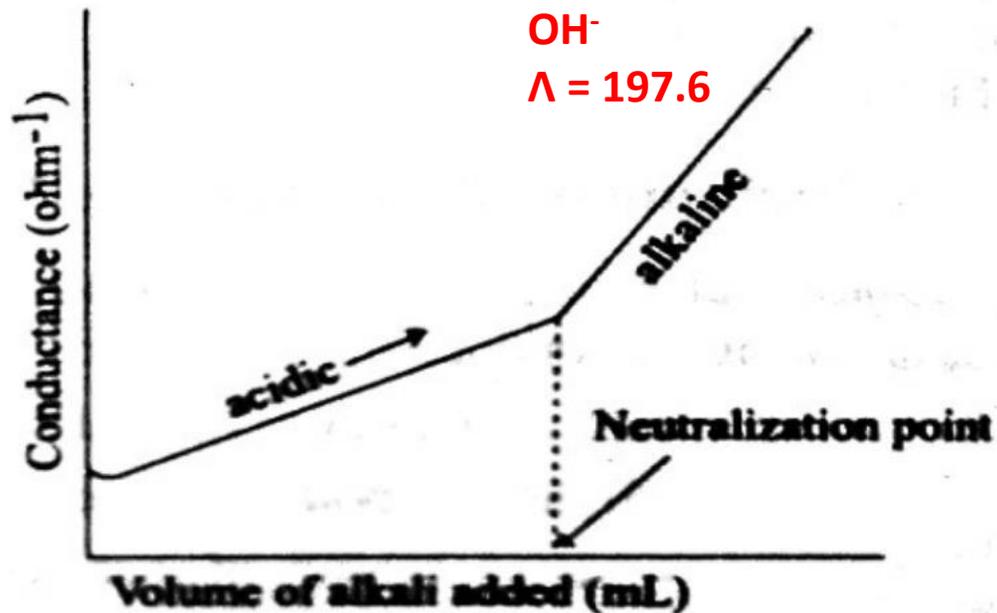
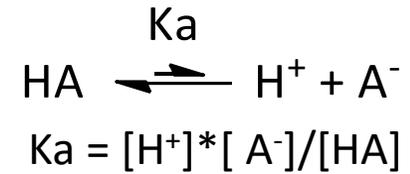
Titolazione acido debole con base forte



Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

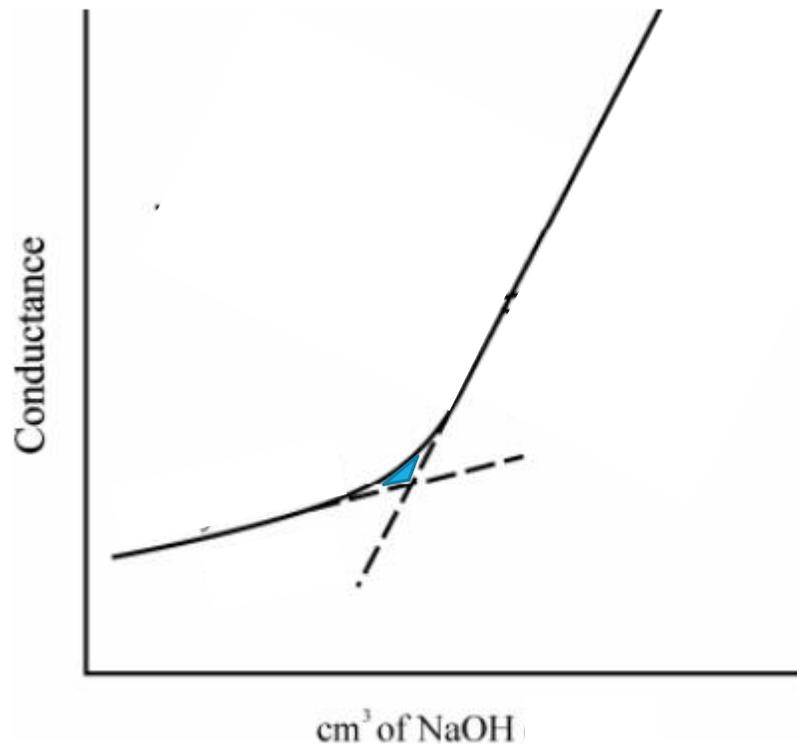
Titolazione acido debole con base forte



Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Titolazione acido debole con base forte



Sperimentalmente al PE c'è una C maggiore rispetto a quella teorica perché al PE si ha l'idrolisi dello ione acetato:

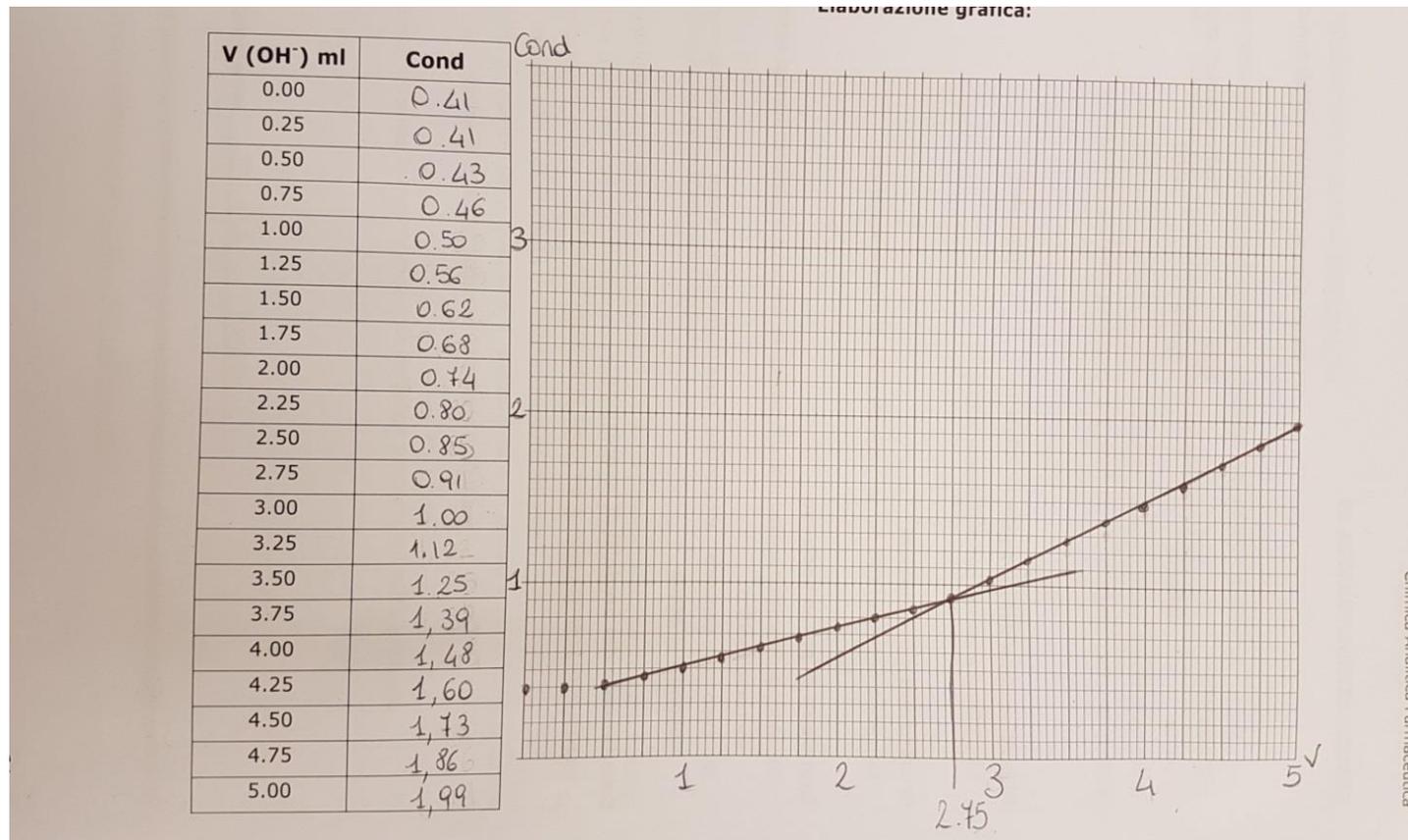


Cioè si passa dalla $\Lambda(A^{-})$ alla $\Lambda(OH^{-})$ che è molto più alta anche se la concentrazione è la stessa.

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

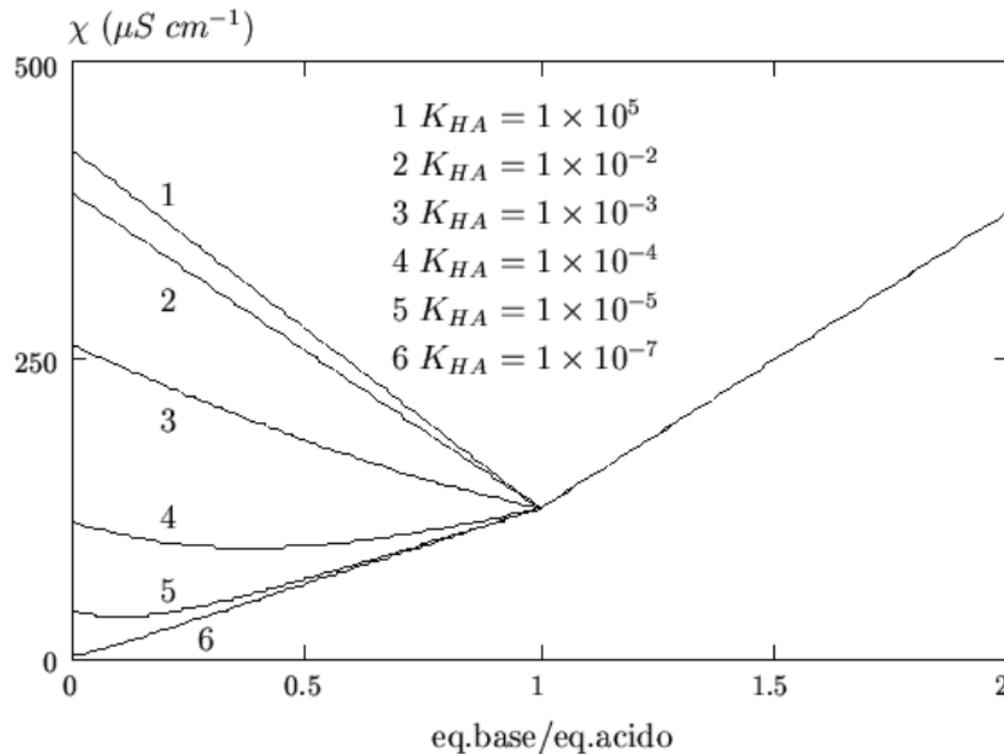
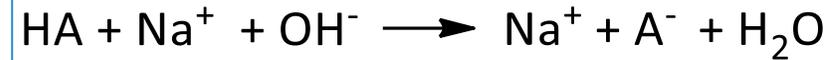
Titolazione acido debole con base forte



Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Titolazione acido debole con base forte



Il primo tratto della curva dipende dall'analita: dalla sua K_a .

Non ci sono limiti di titolabilità fino a quando la pendenza è sufficientemente diversa:

si possono titolare acidi debolissimi.

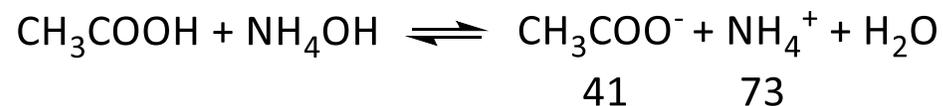
Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Titolazione acido debole con base debole

Finora il titolante è sempre stato una base forte (o viceversa un acido forte) con lo scopo di avere una buona variazione in ordinata perché si andava a misurare il pH.

In conduttometria si misura però C , per cui è possibile anche titolare: **acido debole con base debole**



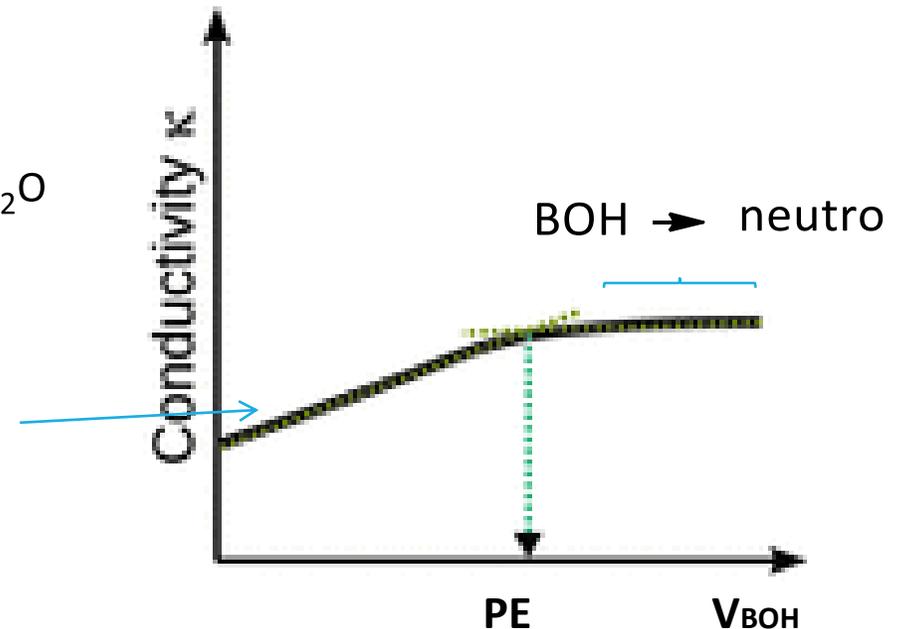
Conducibilità equiv.

H^+ 350

NH_4^+ 73

AcO^- 41

OH^- 199



Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

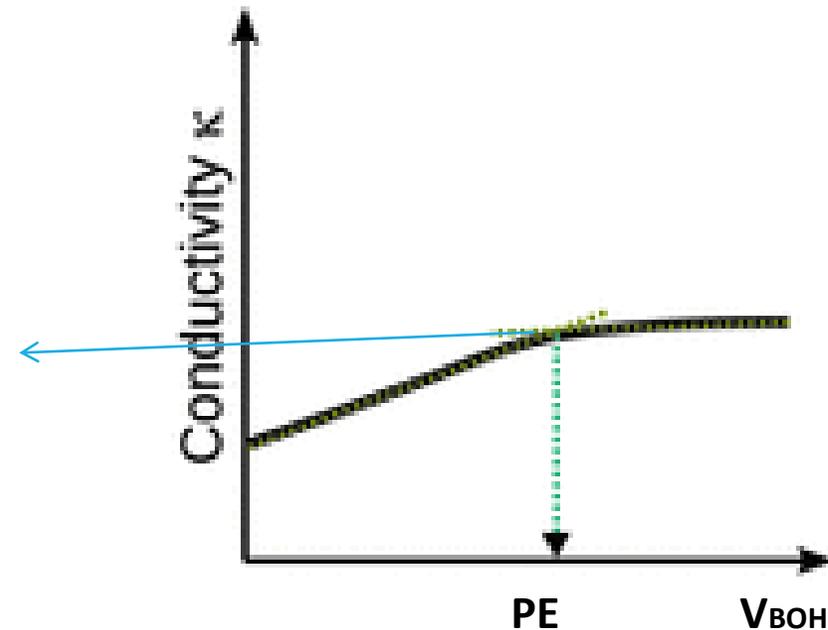
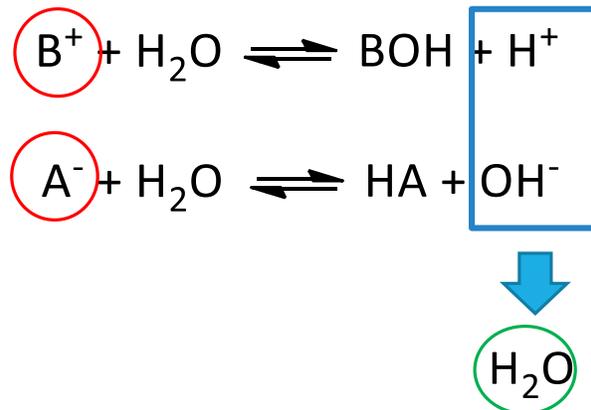
Titolazione acido debole con base debole

Finora il titolante è sempre stato una base forte (o viceversa un acido forte) con lo scopo di avere una buona variazione in ordinata perché si andava a misurare il pH.

In conduttometria si misura però C , per cui è possibile anche titolare: **acido debole con base debole**

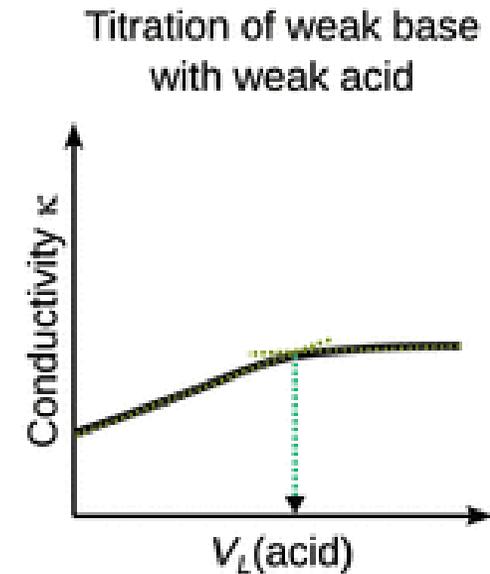
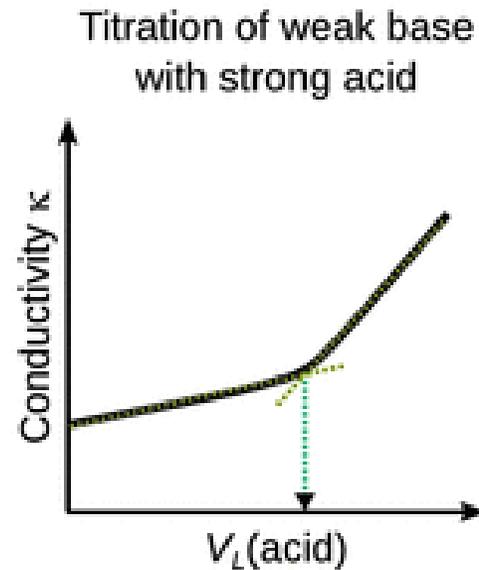
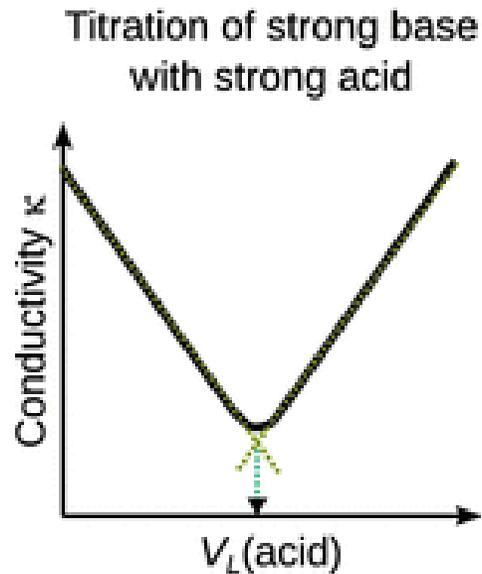


In prossimità del PE la C misurata è leggermente inferiore a quella descritta per via teorica



Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

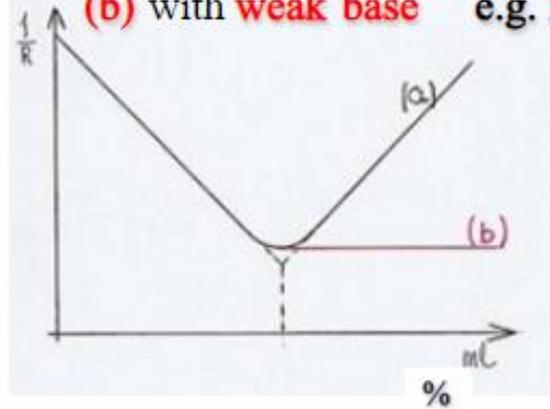


Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

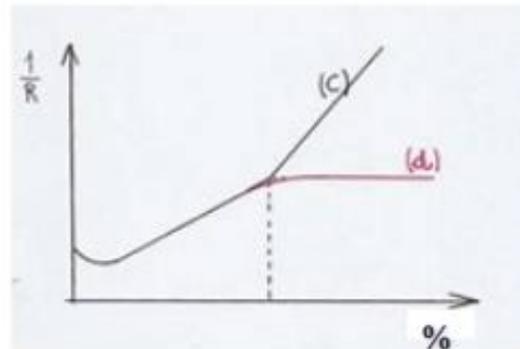
I. Titration of **strong acid** (a) with **strong base** e.g. **HCl** with **NaOH**

(b) with **weak base** e.g. **HCl** with **NH₄OH**



II. Titration of **weak acid** (c) with **strong base** e.g. **CH₃COOH** with **NaOH**

(d) with **weak base** e.g. **CH₃COOH** with **NH₄OH**

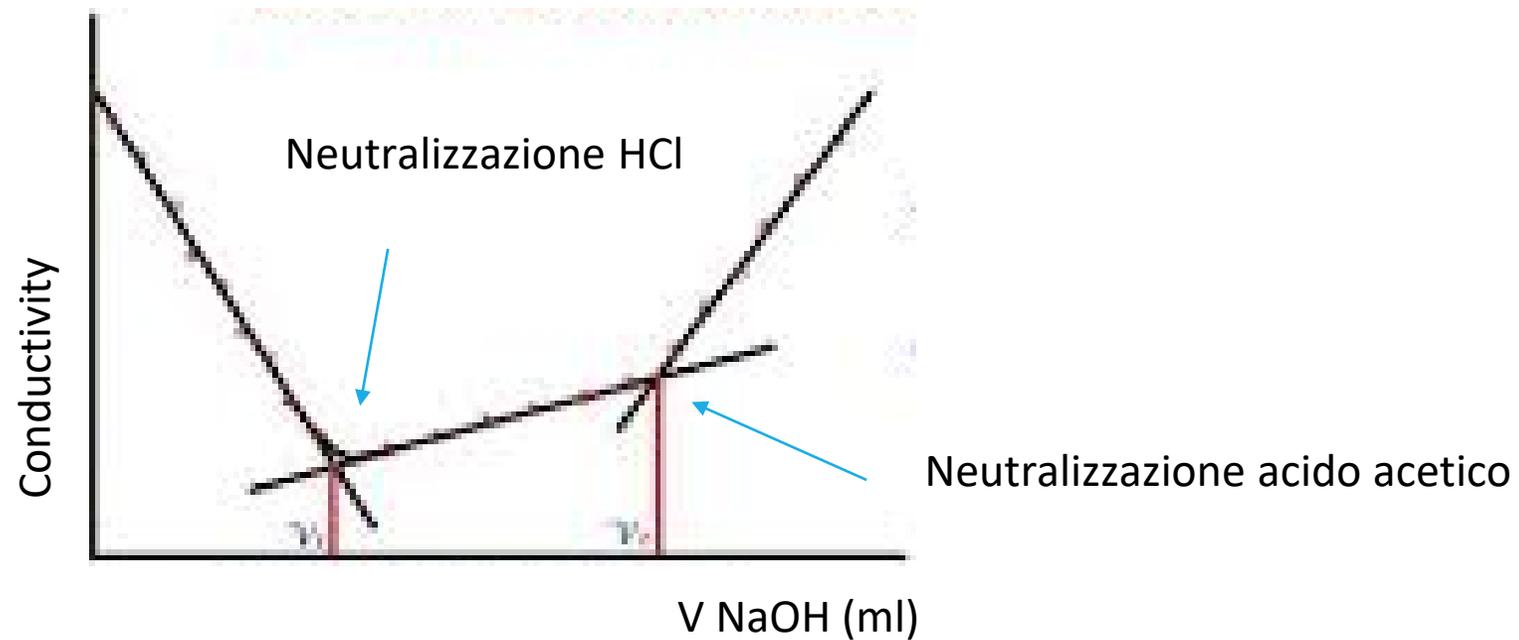


Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Determinazione di una miscela di acidi per titolazione con una base forte

Es. HCl + CH₃COOH

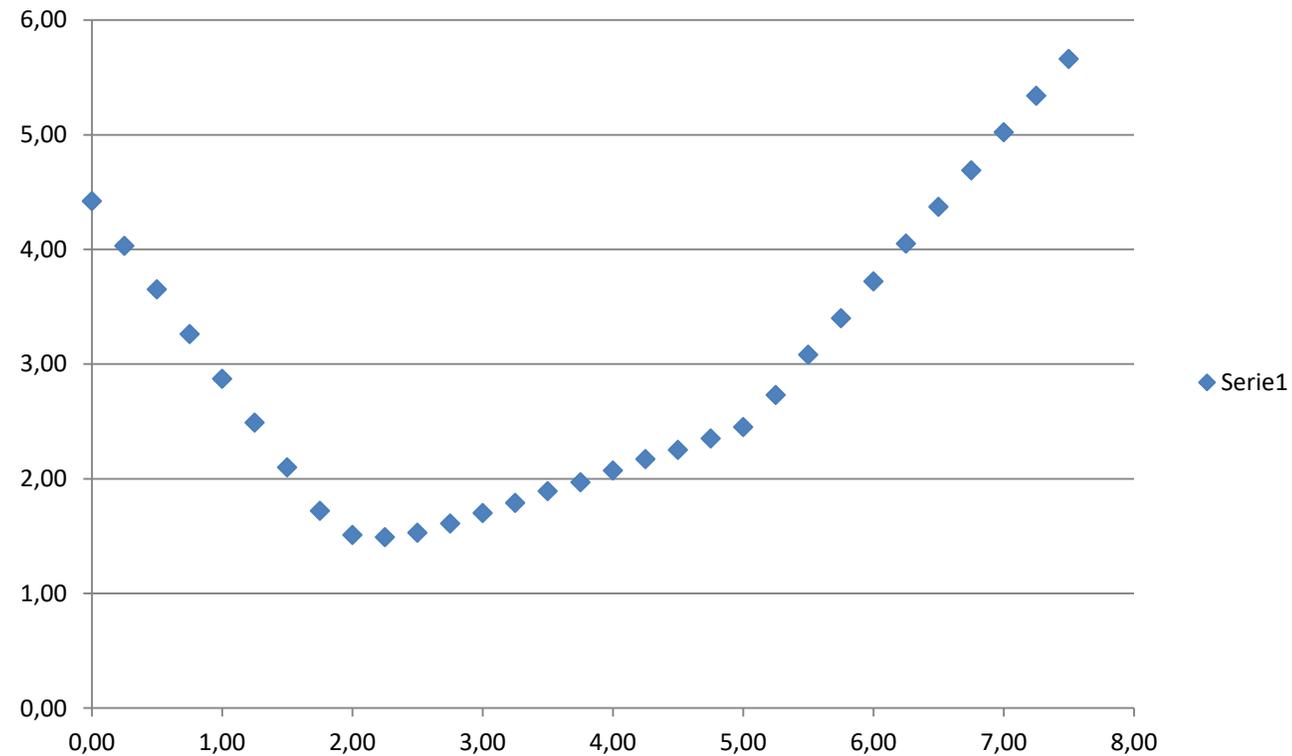


Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Determinazione di una miscela di acidi per titolazione con una base forte

0,00	4,42
0,25	4,03
0,50	3,65
0,75	3,26
1,00	2,87
1,25	2,49
1,50	2,10
1,75	1,72
2,00	1,51
2,25	1,49
2,50	1,53
2,75	1,61
3,00	1,70
3,25	1,79
3,50	1,89
3,75	1,97
4,00	2,07
4,25	2,17
4,50	2,25
4,75	2,35
5,00	2,45
5,25	2,73
5,50	3,08
5,75	3,40
6,00	3,72
6,25	4,05
6,50	4,37
6,75	4,69
7,00	5,02
7,25	5,34
7,50	5,66



Metodi elettrochimici: CONDUTTOMETRIA

Determinazione di una miscela di acidi per titolazione con una base forte

pend
inter

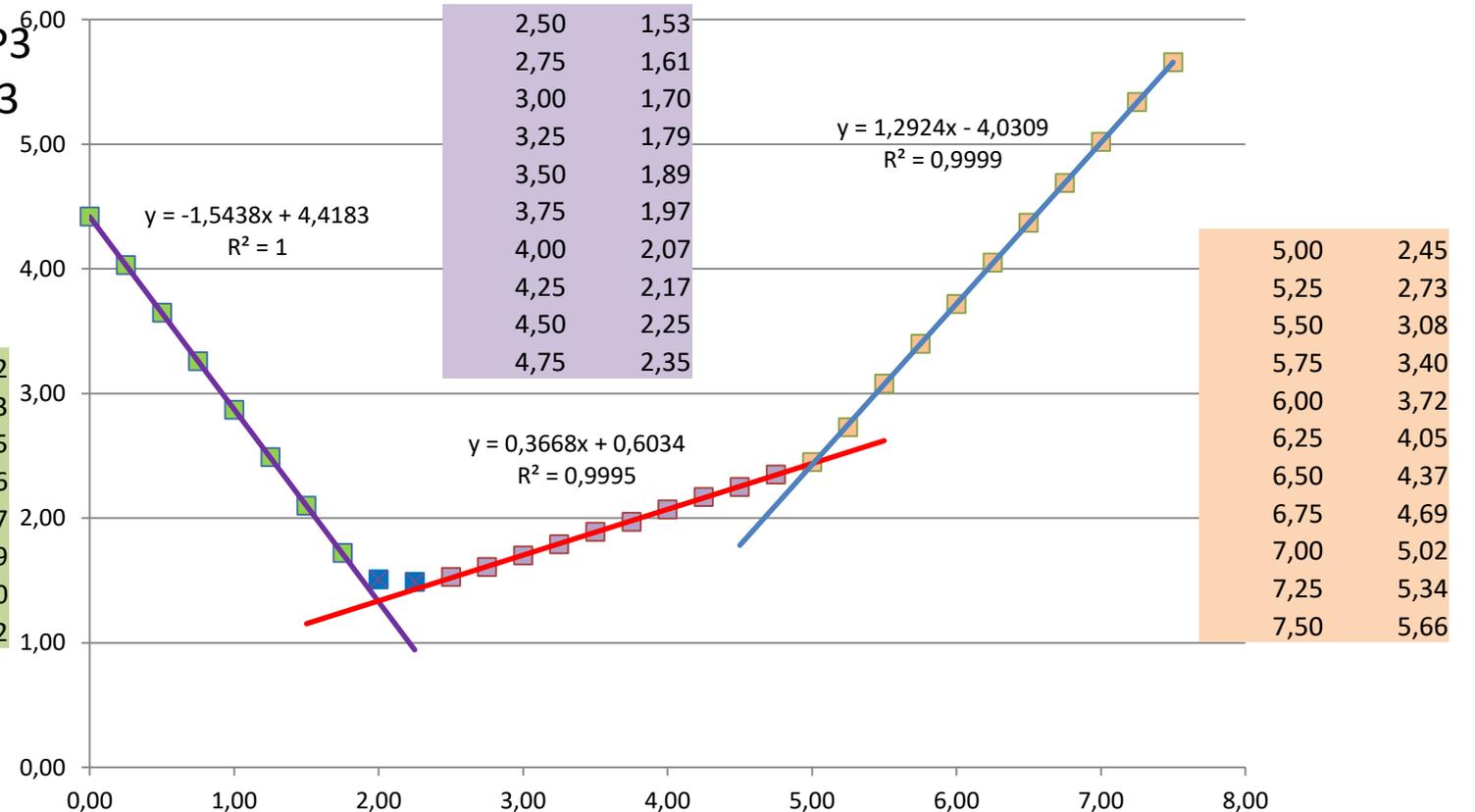
-1,544	P1	0,367	P2	1,292	P3
4,418	I1	0,603	I2	-4,031	I3

$$V_{IPE} = (I2 - I1) / (P1 - P2)$$

$$V_{IIPE} = (I3 - I2) / (P2 - P3)$$

I PE	1,9963
II PE	5,0097

0,00	4,42
0,25	4,03
0,50	3,65
0,75	3,26
1,00	2,87
1,25	2,49
1,50	2,10
1,75	1,72

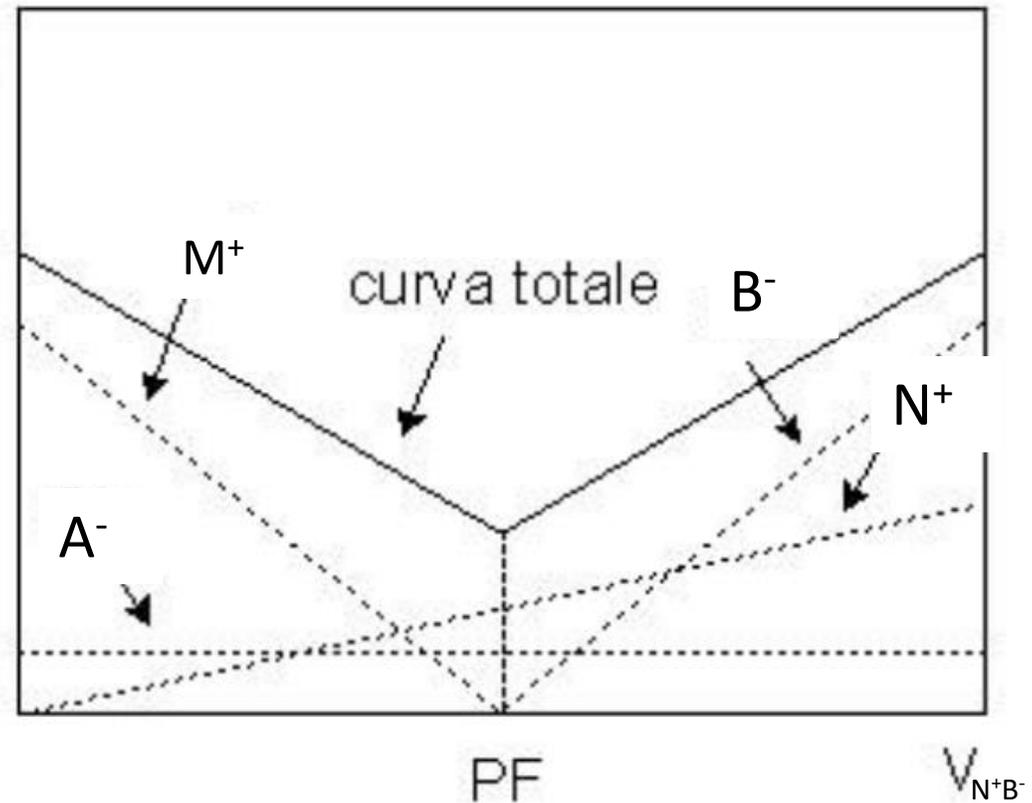
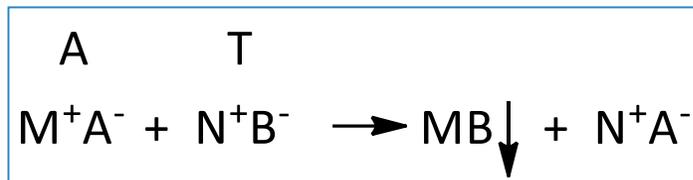


Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Titolazioni di precipitazione

Sono descritte da equazioni analoghe alle titolazioni acido forte/base forte

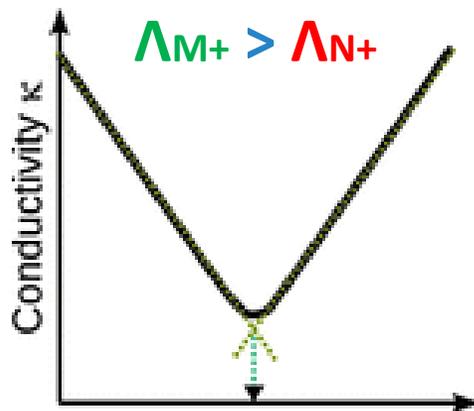
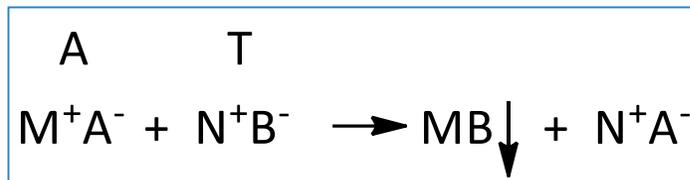


Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

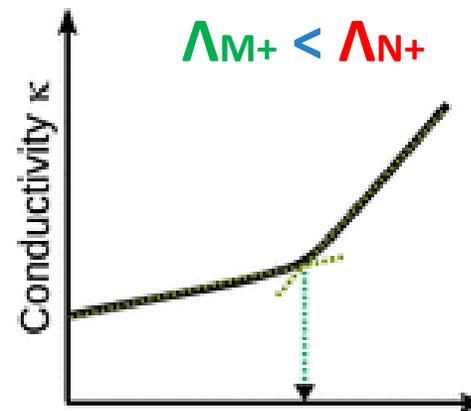
Titolazioni di precipitazione

Sono descritte da equazioni analoghe alle titolazioni acido forte/base forte

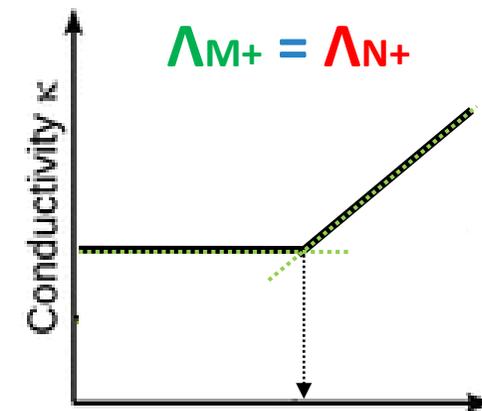


Se $M^+ = \text{Ag}^+ \Lambda = 62$

$N^+ = \text{Na}^+ \Lambda = 50.11$



$N^+ = \text{K}^+ \Lambda = 73.52$



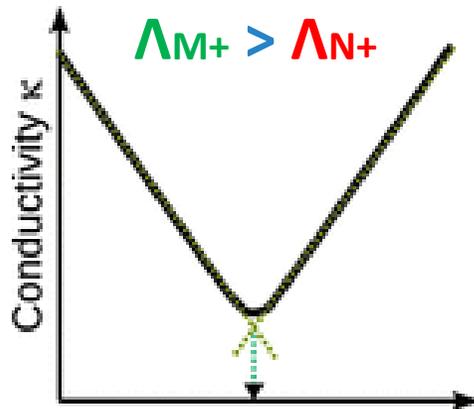
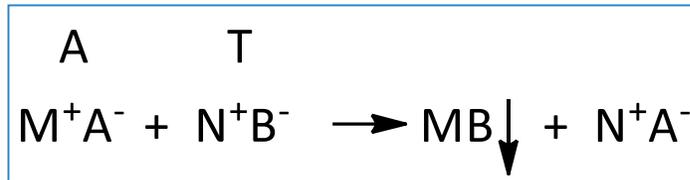
$N^+ = \frac{1}{2} \text{Ba}^{2+} \Lambda = 63.64$

Metodi elettrochimici:

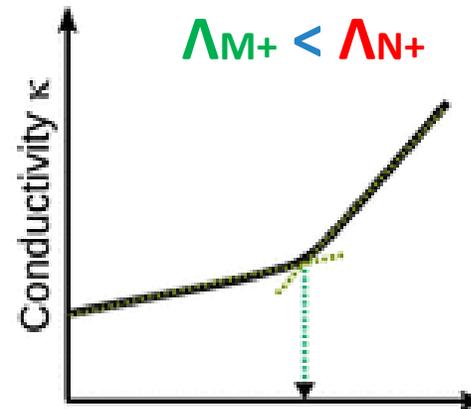
CONDUTTOMETRIA

Titolazioni di precipitazione

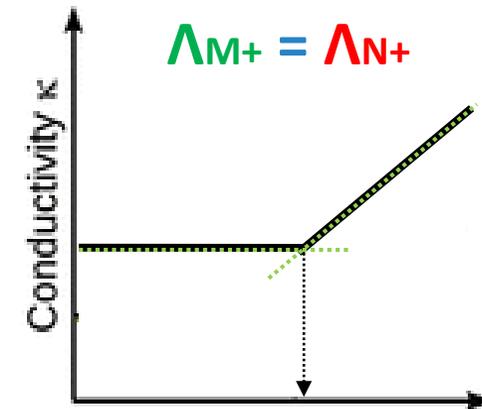
Sono descritte da equazioni analoghe alle titolazioni acido forte/base forte



caso migliore



caso peggiore

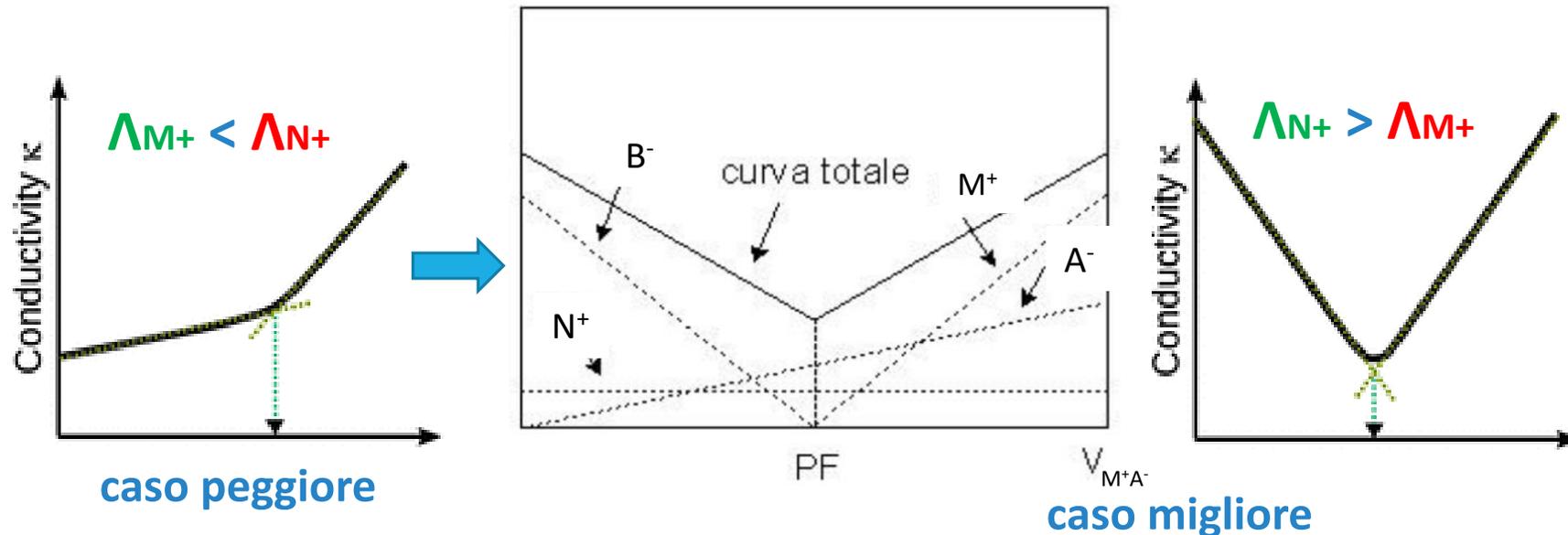
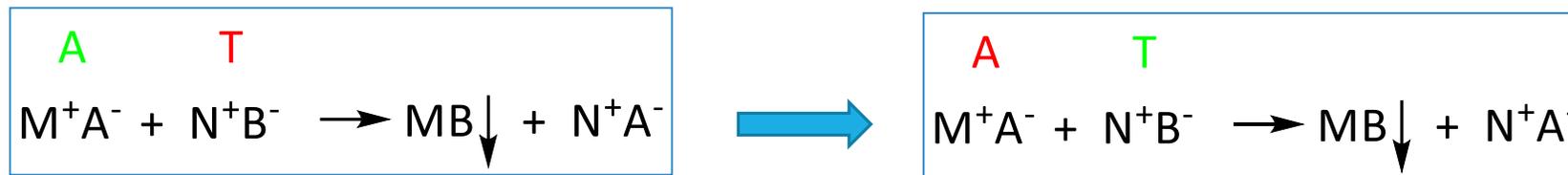


Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Titolazioni di precipitazione

Se ci si trova nel caso peggiore si può rimediare scambiando analita e titolante:

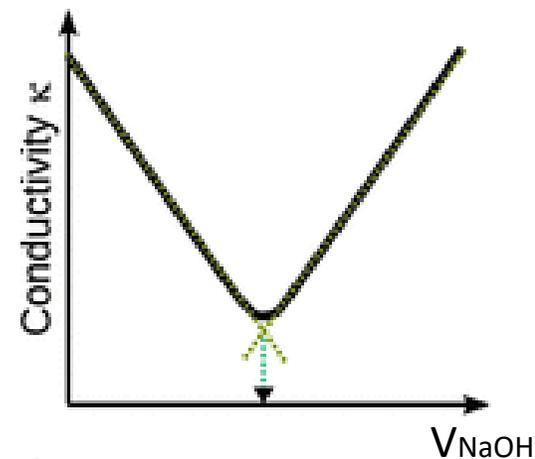
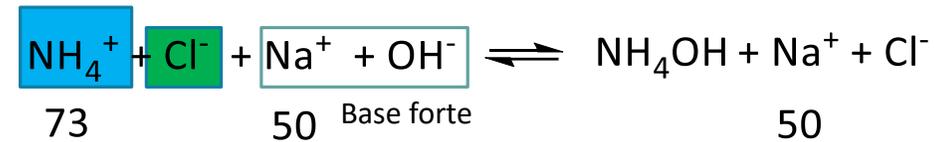


Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Titolazioni di spostamento (Sali)

1. Per sali formati da base debole e acido forte



$[\text{Cl}^-] = \text{costante}$

$[\text{NH}_4\text{OH}]$ non conduce, poco dissociato

Prima del PE κ diminuisce perché NH_4^+ viene sostituito da Na^+

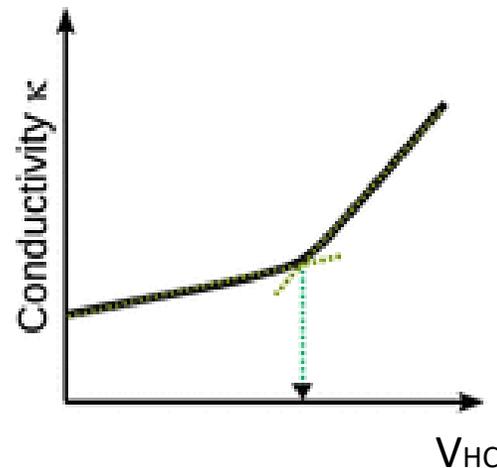
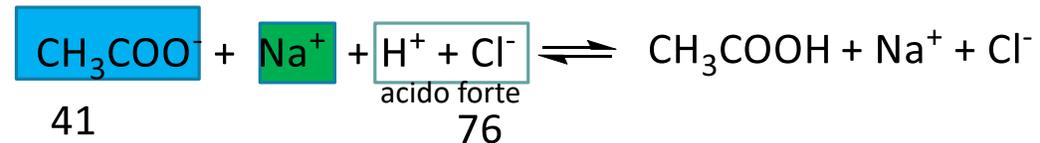
Dopo il PE la conducibilità sale per l'eccesso di NaOH

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Titolazioni di spostamento (Sali)

1. Per sali formati da acido debole e base forte



$[\text{Na}^+] = \text{costante}$

$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ non conduce, poco dissociato

Prima del PE κ aumenta perché CH_3COO^- viene sostituito da Cl^-

Dopo il PE la conducibilità sale per l'eccesso di HCl

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Titolazioni redox

Non si studiano con la conduttometria, esse sono influenzate dal pH:

MnO_4^- : per avere una buona variazione di colore, quindi per favorire la reazione che porta ad Mn^{2+} (incolore) invece che a MnO_2 (bruno), bisogna lavorare a pH fortemente acido \rightarrow ambiente ricco di H^+ ($[\text{H}^+] = 10^8$) che non partecipano alla reazione e visto che $\Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ è molto alta si vede solo la C di questo e non del resto

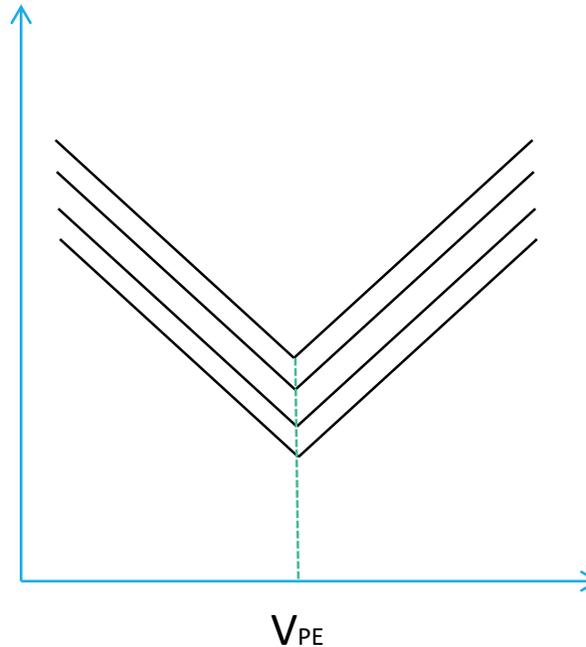
I_2 : bisogna evitare la disproporzione, per cui si lavora a pH acido o neutro

Metodi elettrochimici:

CONDUTTOMETRIA

Fattore geometrico dell'elettrodo

- per fare una titolazione non serve conoscere il fattore geometrico dell'elettrodo (s/l) in quanto per ogni elettrodo è costante
- il fattore geometrico dell'elettrodo trasla verticalmente il grafico → PE non cambia



$$C = \frac{\sum_i^i \Lambda_i N_i}{1000} * s/l$$

- se invece si vuole ricavare la concentrazione senza fare la titolazione, allora è necessario conoscere il fattore geometrico (elettrodi costosi)