

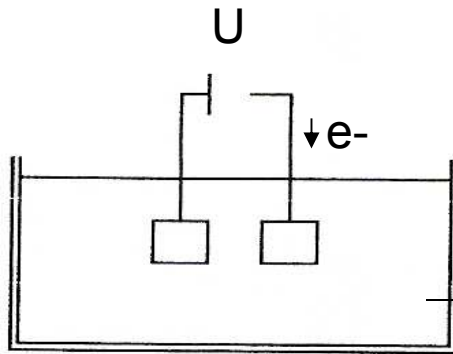
Conductometrie

- **Conductometrie** of **geleidbaarheidsmeting** is een van de elektrochemische [analysemethoden](#).
- In de conductometrie wordt gekeken naar het gemak waarmee elektrische stroom door een oplossing geleid wordt.
- **geleidbaarheid (G)** (geleiding, conductantie) (hoe makkelijk gaat elektrische stroom) en **weerstand (R)** (hoe moeilijk gaat elektrische stroom) gerelateerde begrippen

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

Waarin $[R] = \Omega$ en $[G] = \Omega^{-1} = S$ (Siemens)

Wet van Ohm



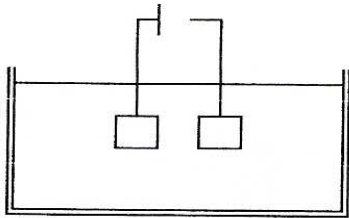
Zoutoplossing: ionen geleiden de stroom in oplossing (geen electronen)

Indien 2 Pt elektroden ondergedompeld worden in een electrolyt oplossing en verbonden worden met een stroombron, dan wordt de stroom bepaald door de aangelegde spanning U en de elektrische weerstand R

De wet van Ohm :
$$U = I \cdot R$$

waarin U de spanning of het potentiaalverschil, I de stroomsterkte en R de weerstand is. Wordt U uitgedrukt in V ([volt](#)) en I in A ([ampère](#)), dan is R in Ω ([ohm](#)) uitgedrukt.

Specifieke weerstand, specifieke geleidbaarheid



Wet van Pouillet

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

Eenheden:

$[R] = \Omega$, $[A] = \text{cm}^2$, $[l] = \text{cm}$
en $[\rho] = \Omega \cdot \text{cm}$

R=weerstand

ρ =specifieke weerstand (afhankelijk van de samenstelling van de oplossing)

l= afstand tussen de electrodes

A=oppervlakte van de electrodes

specifieke geleidbaarheid of **Elektrolytische conductiviteit** κ

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

- Specifieke conductiviteit

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \qquad \kappa = \frac{1}{\rho}$$

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l}$$

$$G = \kappa \frac{A}{l} = \kappa \frac{1}{f}$$

$f = l/A$, de meetcelconstante en deze vindt men terug op iedere meetcel uit de conductometrie

Factoren die de conductiviteit beïnvloeden

- **Concentratie**

Als er meer natrium-ionen in een oplossing zijn (de concentratie is groter), dan zal het ladingtransport door natrium ook groter zijn. Voor verdunde oplossingen geldt een lineair verband tussen concentratie en geleidbaarheid. In geconcentreerde oplossingen hebben de ionen "last" van elkaar en is de toename in geleidbaarheid kleiner dan op grond van de concentratietoename verwacht mag worden.

- **Soort ion**

Het verplaatsen van ionen door een oplossing kost moeite. Kleine ionen zullen zich makkelijker verplaatsen dan grote ionen. Hierbij moet niet de ionstraal genomen worden zoals deze in zouten geldt, maar de effectieve (gehydrateerde) ionstraal. Binnen de alkalimetalen neemt de op zouten gebaseerde ionstraal toe van lithium naar cesium, terwijl de hydratatie aanzienlijk afneemt. De bijdrage aan de geleidbaarheid van lithium is dan ook kleiner dan die van cesium.

- **Temperatuur**

Bij het verplaatsen van ionen door een oplossing vormt de viscositeit van het oplosmiddel een sterke belemmering. Als de temperatuur stijgt worden de bindingen tussen watermoleculen minder sterk en daalt de viscositeit, de geleidbaarheid stijgt dan. Bij conductometrische bepalingen dient de temperatuur daarom zo constant mogelijk gehouden te worden.

- **Aard van het oplosmiddel**

deze bepaalt de viscositeit van de oplossing

Toevoegen van glycerine doet de geleidbaarheid verminderen, toevoeging van methanol vermeerderd de geleidbaarheid.

Invloed van de temperatuur en concentratie van ionen in oplossing

$\kappa \text{ S.m}^{-1}$						
c_{KCl}	0 °C	10 °C	15 °C	18 °C	20 °C	25 °C
1 mol/l	6,541	8,319	9,252	9,824	10,207	11,18
0,1 mol/l	0,715	0,933	1,048	1,119	1,167	1,288
0,02mol/l	0,1512	0,1994	0,2243	0,2397	0,250	0,2765
0,01mol/l	0,0776	0,1020	0,1147	0,1225	0,1278	0,1413

Molaire geleidbaarheid

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Hierbij is de concentratie c uitgedrukt in mol.m^{-3} en molaire geleidbaarheid Λ in $\Omega^{-1}.\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$.

Molaire geleidbaarheid Λ , molaire ionengeleidbaarheid λ

- *Molaire geleidbaarheid*

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Hierbij is de concentratie c uitgedrukt in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ en molaire geleidbaarheid Λ in $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

- *Een deel van de ladingstransport wordt veroorzaakt door de positieve ionen (kationen) en deels door de negatieve ionen (anionen). Dit heeft tot gevolg dat de molaire geleidbaarheid Λ opgesplitst kan worden in de bijdragen van de afzonderlijke ionen. Hiervoor moeten we de grootte **molaire ionengeleidbaarheid (λ)** invoeren.*

Voorbeeld: de molaire geleidbaarheid van een NaCl-oplossing is als volgt te berekenen:

$$\Lambda_{\text{NaCl}} = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}$$

Molaire ionengeleidbaarheid λ

Kationen		Anionen	
H ⁺	34,982	OH ⁻	19,80
Li ⁺	3,869	F ⁻	5,54
Na ⁺	5,011	Cl ⁻	7,634
K ⁺	7,352	Br ⁻	7,84
NH ₄ ⁺	7,34	I ⁻	7,68
Ag ⁺	6,192	NO ₃ ⁻	7,144
½Mg ²⁺	5,306	½SO ₄ ²⁻	7,98
½Ca ²⁺	5,950	ClO ₄ ⁻	6,80
½Sr ²⁺	5,946	CH ₃ COO ⁻	4,09
½Ba ²⁺	6,364	HCO ₃ ⁻	3,81
½Pb ²⁺	7,3	½C ₂ O ₄ ²⁻	7,3
½Cu ²⁺	5,38		

Molaire iongeleidbaarheden in $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (T=298 K)

Voorbeeld: de molaire geleidbaarheid van een NaCl-oplossing is als volgt te berekenen:

$$\Lambda_{NaCl} = \lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}$$

Voor de specifieke geleidbaarheid κ geldt dus:

$$\kappa_{NaCl} = c \cdot (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})$$

Meer algemeen:

$$\kappa = ([A]\lambda_A + [B]\lambda_B + [C]\lambda_C) = \sum c_n \lambda_n$$

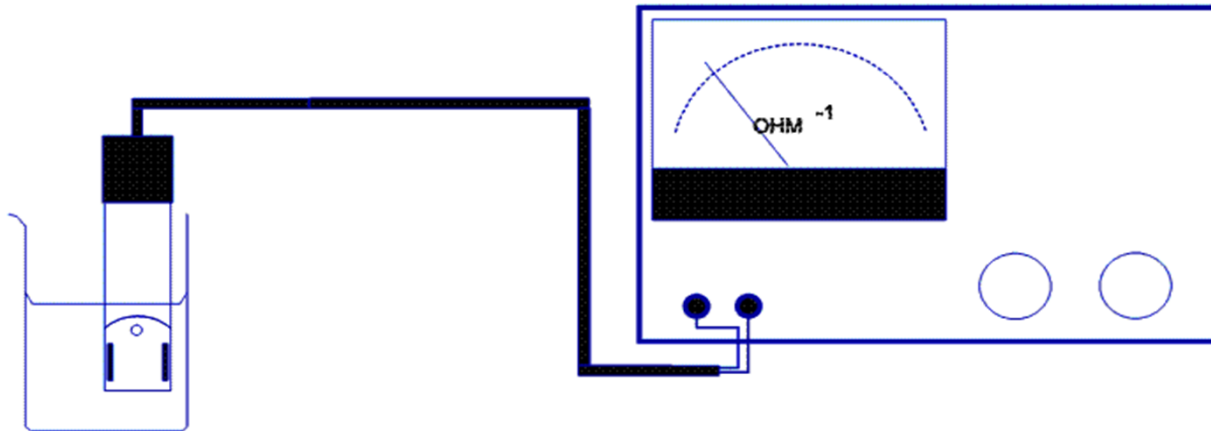
Een rekenvoorbeeld.

Hoe groot is de specifieke geleidbaarheid van een 0,1 M bariumchloride-oplossing?

$$\kappa_{BaCl_2} = [Ba^{2+}]\lambda_{\frac{1}{2}Ba^{2+}} + [Cl^-]\lambda_{Cl^-} = (0,1 \times 6,364) + (0,1 \times 7,634) = 1,3998 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

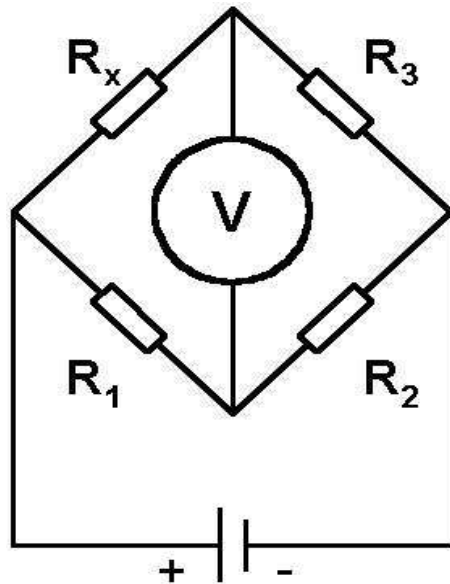
APPARATUUR: DE CONDUCTOMETER

- *Met behulp van een conductometer ben je in staat om de geleiding van elektrolytoplossingen te meten.
Aan het apparaat wordt een z.g.n. geleidbaarheidscel aangesloten, dit is een glazen buis die is voorzien van een tweetal platina-elektroden. De cel wordt in de te meten oplossing gedompeld, waarna de geleidingsvermogen direct op de meter afleesbaar is (in Ω^{-1}).
De gevoeligheid is op veel meters door middel van een keuzeknop instelbaar. Dit maakt het mogelijk om zeer kleine tot grote waarden te meten (b.v. $0,20 \times 10^{-6}$ tot $1,00 \Omega^{-1}$).*



Apparatuur voor conductometrie: principe van de meting

- Weerstand meten met Wheatstonebrug



De werking is gebaseerd op het feit dat als de verhouding tussen R_1 en R_2 gelijk is aan de verhouding tussen R_x en R_3 er geen spanning wordt gemeten door de Voltmeter in de brug van Wheatstone.

Door bijvoorbeeld R_3 variabel te maken door toepassing van een schuifweerstand kan de onbekende weerstand worden bepaald. Wanneer de schuifweerstand zo is ingesteld dat er geen spanning meer wordt gemeten in de brug kan met behulp van onderstaande vergelijking de onbekende weerstand worden bepaald:

$$R_x = R_3 (R_1 / R_2)$$

Praktische toepassingen

Conductimetrie

Hierbij verstaat men de **absolute waarden** van de geleidbaarheid.

Dit kan gebruikt worden als kwaliteitsparameter voor de gemeten elektrolyt-oplossing. Bv. de kwaliteit van gedestilleerd water wordt via een geleidbaarheidsmeting bepaald.

Soort water	Conductiviteit κ (S.m ⁻¹)
Absoluut zuiver water	$5,8 \cdot 10^{-6}$
Bigedestilleerd water	$< 10^{-5}$
Gedeioniseerd water	$1 \cdot 10^{-5}$ a $10 \cdot 10^{-5}$
Gewoon gedestilleerd water	$1 \cdot 10^{-4}$ a $10 \cdot 10^{-4}$

Conductometrie

Hier worden de **relatieve waarden** gemeten. Wordt vooral bij titraties gebruikt.

Conductometrische titraties

Conductometrische titraties werken op het principe dat het geleidingsvermogen verandert gedurende de toevoeging van de titreervloeistof uit de buret, bijvoorbeeld door de vorming van een neerslag.

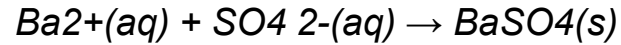
CONDUCTOMETRISCHE NEERSLAGTITRATIES

Deze zijn gebaseerd op het neerslaan van een slecht oplosbaar zout van het te bepalen ion. Door dit neerslaan neemt het geleidingsvermogen van de oplossing af. Hoe meer titreeroplossing (titrant) uit de buret wordt toegevoegd, des te meer neerslag ontstaat er.

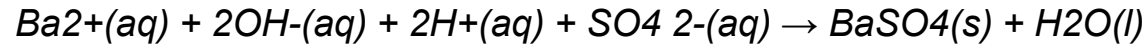
Na het bereiken van het equivalentiepunt zal er geen neerslag meer ontstaan. Echter; door toevoeging van een overmaat titreeroplossing, zal het geleidingsvermogen weer groter worden.

CONDUCTOMETRISCHE BEPALING VAN BARIUMIONEN

Zoals bekend vormen Ba^{2+} -ionen samen met SO_4^{2-} -ionen het slecht oplosbare zout $BaSO_4(s)$, volgens:

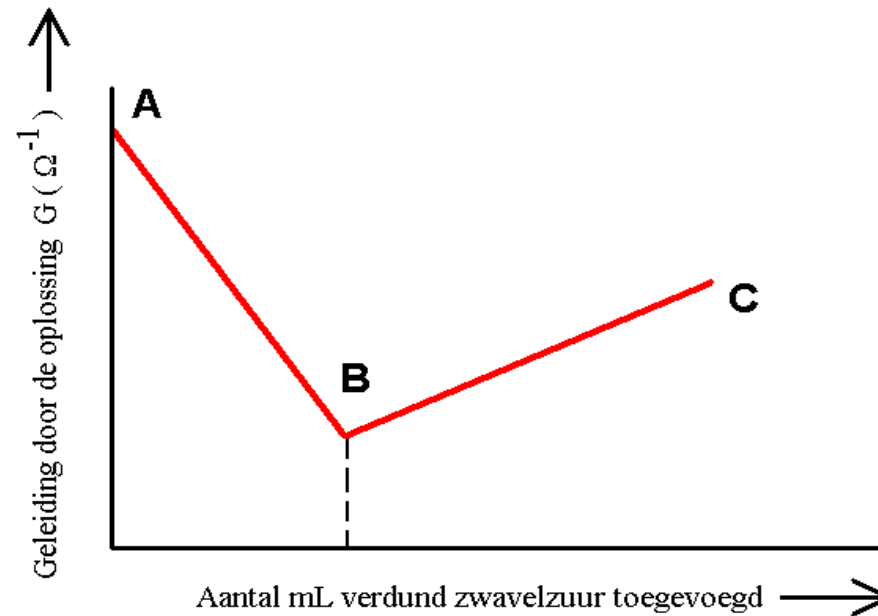


Indien zwavelzuur aan een oplossing van bariumhydroxide wordt toegevoegd vindt er tevens een zuur-base reactie plaats, met uiteindelijke reactievergelijking:



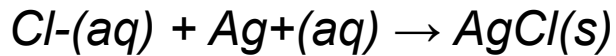
De neerslagreactie gedurende de toevoeging van een oplossing van zwavelzuur verlaagd de geleidingsvermogen van de oplossing (traject AB).

Ter hoogte van het equivalentiepunt is het geleidingsvermogen minimaal (**punt B**). Meer toevoegen van zwavelzuuroplossing zal tot gevolg hebben dat de geleidbaarheid weer sterk zal stijgen, vanwege de toename van de ionenconcentratie (H^{+} ionen en SO_4^{2-} -ionen (**traject BC**)).



CONDUCTOMETRISCHE CHLORIDEBEPALING

Een andere toepasbare methode, waarbij gebruik gemaakt kan worden van een conductometrische bepaling, is de chloridebepaling waarbij chloride-ionen worden neergeslagen door middel van een oplossing van zilvernitraat:



Titratie voorbeeld : Titratie van NaCl met AgNO₃

Gegeven : $\Lambda_{\text{m}\infty\text{Na}^+} = 5,01 \text{ S.m}^2.\text{kmol}^{-1}$
 $\Lambda_{\text{m}\infty\text{Cl}^-} = 7,63 \text{ S.m}^2.\text{kmol}^{-1}$
 $\Lambda_{\text{m}\infty\text{Ag}^+} = 6,19 \text{ S.m}^2.\text{kmol}^{-1}$
 $\Lambda_{\text{m}\infty\text{NO}_3^-} = 7,14 \text{ S.m}^2.\text{kmol}^{-1}$

NaCl in de erlenmeyer, AgNO₃ in de buret

Titratie reactie : $\text{Na}^+\text{Cl}^- + \text{Ag}^+\text{NO}_3^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{Na}^+\text{NO}_3^-$

	Na ⁺	Cl ⁻	Ag ⁺	NO ₃ ⁻	G
Begin	c	c	0	0	G
Titratie voor E.P.	c =	c ↘	0	c ↗	G ↘
E.P.	c =	0	0	c	G
Titratie na E.P.	c =	0	c ↗	c ↗	G ↗

Titratiegrafiek

