

KONDUKTOMETRIA

- **Konduktometria** polega na pomiarze przewodnictwa elektrycznego lub pomiaru oporu znajdującego się pomiędzy dwiema elektrodami obojętnymi w warunkach stosowania napięcia zmiennego o częstotliwości nie przekraczającej 10^5 Hz.
- Przewodnictwo elektryczne roztworów elektrolitów nazywa się **przewodnictwem elektrolitycznym** i polega na ruchu jonów w zewnętrznym polu elektrycznym.
- Przewodnictwo elektryczne nazywane bywa **konduktancją** a przewodnictwo elektrolityczne – **konduktancją elektrolityczną**.
- Zdolność do przewodzenia prądu jest jedną z cech elektrolitów ale nie jest ich cechą specyficzną w przeciwieństwie do wartości potencjału.

- **W konduktometrii są trzy techniki pomiarowe:**
- **1. *Konduktometria klasyczna*** – polega na pomiarze przewodnictwa słupa cieczy zawartego pomiędzy dwiema elektrodami platynowymi do których przyłożone jest napięcie prądu zmiennego o częstotliwości nie przekraczającej ok. 10^5 Hz (najczęściej 1-10kHz).
- **2. *Konduktometria bezelektrodowa małej częstotliwości*** (przeważnie od 60 do 100 Hz).
- **3. *Konduktometria wielkiej częstotliwości***, powyżej
- 10^5 Hz.

WZORY

- $R=U/I$
- $R=\rho \cdot l/s$

- gdzie: ρ -opór właściwy
- próbka elektrolitu o przekroju- s , długości
- l

- $\rho = R \cdot s/l$

- $1/\rho = 1/R \cdot l/s$

- Jeżeli $1/\rho = \kappa$ (przewodność elektrolityczna właściwa, jedn.SI [S/m])
- $1/R=G$ (przewodność elektrolityczna, jedn. SI [S])
- $l/s=k$ (stała naczynka, pojemność oporowa) to

$$\kappa = G \cdot k$$

- Zasady na których opiera się analiza konduktometryczna.
- Parametry od których zależą przewodnictwo elektrolitów i przewodnictwo właściwe elektrolitów.
- Porównanie przewodnictwa właściwego elektrolitów z przewodnictwem właściwym metali.

- ***Przewodnictwo molowe*** elektrolitu jest równe liczbowo przewodnictwu elektrycznemu, jakie wykazuje warstwa elektrolitu w przestrzeni między dwiema elektrodami oddalonymi od siebie o 1 cm i o takiej objętości, aby znajdował się w niej 1 mol substancji ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) (jedn.SI [$\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$]) $\Lambda = \kappa \cdot 1000/c$
- **Porównanie przewodnictwa molowego elektrolitu z przewodnictwem jonowym.**

- *Graniczne przewodnictwo molowe* (Λ°) to wartość przewodnictwa molowego elektrolitu ekstrapolowana do zerowego stężenia elektrolitu w roztworze.
- *Prawo Kohlrauscha*
- Graniczne przewodnictwo molowe danego elektrolitu jest równa sumie granicznych molowych przewodnictw jonowych.

- Graniczne przewodnictwo molowe słabych elektrolitów można obliczyć z prawa Kohlrauscha $\Lambda^{\circ}_{AB} = \lambda^{\circ}_{A+} + \lambda^{\circ}_{B-}$

- **Dla elektrolitu o wzorze ogólnym $A_{v+}B_{v-}$**
 - graniczne przewodnictwo molowe wyraża wzór :

$$\Lambda^{\circ}_{Av+Bv-} = v_{+} \cdot \lambda^{\circ}_{A+} + v_{-} \cdot \lambda^{\circ}_{B-}$$

$A_{v+}B_{v-}$ liczba kationów lub anionów powstałych z dysocjacji elektrolitu

- Przewodnictwo molowe może służyć do porównywania przewodnictw związków o jednakowych współczynnikach we wzorze $A_m B_n$
- Elektrolity o różnych wzorach ogólnych mogą być porównywane pod kątem ich przewodnictw równoważnikowych.

- **Przewodnictwo równoważnikowe (Λ^*)** jest to przewodnictwo elektryczne jakie wykazuje, warstwa elektrolitu o grubości 1 cm tzn. odległości między elektrodami, i takiej objętości w jakiej zawarty jest 1 gramorównoważnik (N) elektrolitu ($\Lambda^* = \kappa \cdot 1000/N$)

- **Porównanie przewodnictwa równoważnikowego z przewodnictwem (przykłady).**

- **Przewodnictwo równoważnikowe graniczne** jest to wartość przewodnictwa równoważnikowego ekstrapolowana do zerowego stężenia elektrolitu w roztworze.
 - Zgodnie z prawem Kohlrauscha **graniczne przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu** jest sumą granicznych równoważnikowych przewodnictw jonowych kationu i anionu.

- **Przewodnictwo jonowe równoważnikowe (λ^{\times})** jest zgodne z układem SI i zarówno wartości przewodnictwa jonowego jak i granicznego przewodnictwa jonowego podawane są najczęściej dla jednostkowego ładunku odpowiedniego jonu (podać przykłady)np.

Ruchliwość jonów – definicja, wzory, znaczenie, zależność między ruchliwością jonów w roztworach nieskończenie rozcieńczonych a granicznym przewodnictwem molowym, przykłady ruchliwości różnych jonów.

- ***Liczba przenoszenia jonu*** (t) jest to wielkość określająca udział jonu w całkowitym przewodzeniu elektrolitycznym (podać wzór z wyjaśnieniem).

- Pomiar oporu elektrolitów w odróżnieniu od przewodników metalicznych może być tylko w niektórych przypadkach wykonywany przy zastosowaniu prądu stałego (wyjaśnienie).

- **Krzywe miareczkowania
konduktometrycznego i
zastosowanie konduktometrii.**

Oscylometria

- Oscylometria to konduktometria wysokiej częstotliwości polega na pośrednim pomiarze przewodności pozornej (admitancji) lub impedancji (oporu pozornego) naczynka pomiarowego zawierającego badany roztwór, podczas przyłożenia napięcia zmiennego wielkiej częstotliwości.

- Cechą charakterystyczną jest to, że elektrody nie stykają się z elektrolitem, dlatego jest nazywana konduktometrią bezkontaktową wielkiej częstotliwości.
- Elektrody umieszczone są na zewnątrz naczynka, tak, że nie zachodzą żadne reakcje elektrodowe, mogące zmieniać skład roztworu (przykładowe schematy).