

3. CONDUTIMETRIA

3.1. Introdução.

A condutimetria (ou análise condutimétrica) se baseia em medições de condutância das soluções iônicas. Essa condutância resulta da soma da contribuição individual de cada íon presente na solução; trata-se, portanto, de uma propriedade que não depende de reações específicas ao nível de um eletrodo, tal como ocorre com os potenciais de eletrodo.

A análise condutimétrica pode ser direta, quando a concentração do eletrólito é determinada através de uma única medição de condutância da solução, ou relativa (titulações condutométricas), quando se procedem medições das variações da condutância no decorrer de uma titulação e, através delas, estabelece-se o ponto final da titulação.

As substâncias ou materiais que conduzem a corrente elétrica, os condutores, podem ser classificados em dois grandes grupos:

Condutores de primeira classe ou eletrônicos: metais, ligas metálicas, óxidos metálicos e o grafite nos quais a condução é feita a custa de elétrons, sem que haja alterações das propriedades químicas ou condutor, ou transporte de matéria;

Condutores de segunda classe, ou eletrolíticos: são as soluções iônicas, nas quais a condução de eletricidade se faz a custa do movimento de íons ocorrendo, simultaneamente, transporte de matéria, e reações eletroquímicas ao nível dos eletrodos.

A resistência elétrica dos condutores de primeira classe, aumenta com a elevação da temperatura; com os condutores eletrolíticos ocorre o inverso, porque com o aumento da temperatura há diminuição da viscosidade do meio e do grau de hidratação dos íons. A condutividade metálica é muito maior que a eletrolítica. A condutividade da prata metálica, por exemplo, é cerca de 10^9 vezes maior que a condutividade de uma solução aquosa 1 M de nitrato de prata.

Em análise condutimétrica só tem interesse a condutância dos condutores de segunda classe.

In Giolito. Métodos Eletrométricos e Eletroanalíticos :
Fundamentos e Aplicações. pag. 118. 1980.

ization of the solution. The figure shows the three different shapes that are used to represent the three types of electrodes schematically.

We do not want to pursue the details of its operation here, but only emphasize that the variable voltage source E_{input} sets the voltage desired at the working electrode *relative to the reference electrode potential*. The current that is measured flows between the auxiliary and working electrodes.

15.5 Conductimetry

An ionic solution conducts electrical current by means of the motions of ions in the solution. One way of measuring how well the solution conducts would be to place two electrodes into the solution and measure its resistance. The resistance measured depends on the following factors:

- the surface areas of the electrodes,
- the shapes of the electrodes,
- the positions of the electrodes relative to each other in solution,
- the identities of the species in the solution,
- the concentrations of the species, and
- the temperature.

As noted in this list, the resistance measured depends not only on the solution properties but also on the instrument geometry—that is, a through c of the list. Within a single laboratory and with the same electrodes, this measurement could be useful for analysis. But the information would not be directly comparable among laboratories. As a result, the *apparent* resistance—or its reciprocal, the conductance—is not used to describe the properties of ionic solutions.

The units that we use for analytical measurements account for the differences in electrode area and geometry. A resistance is converted to a unit *as if* the measurement had been carried out in a cell of volume 1 cm³ between two electrode plates, each 1 cm², that are placed parallel to each other and 1 cm apart. This measure of resistance in a specific geometry is called **resistivity**. The units for this quantity are, for instance, ohm-cm. [(1 ohm) · (1 cm length)⁻¹ · (1 cm² area) = 1 ohm-cm.] Other units are shown in Table 15.3. The reciprocal of resistivity is called the **conductivity** or **specific conductance**, with units as shown in Table 15.3. Typical values of ionic specific conductance approximate those for KCl, which are listed in Table 15.4.

Quantity	Name of Unit	Unit Symbol
Resistance	ohm	Ω
Conductance	$\text{ohm}^{-1} = \text{mho} = \text{siemens}^*$	$\Omega^{-1} = \Omega^{-1} = \text{S}$
Resistivity (ρ)	ohm cm	$\Omega \text{ cm}$
	ohm meter	$\Omega \text{ m}$
Conductivity (κ)	$\text{mho cm}^{-1} = \text{siemens cm}^{-1}$	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = \text{S cm}^{-1}$
	siemens m ⁻¹	S m^{-1}

Table 15.4 Specific Conductances of KCl Solutions

Concentration (M)	Conductivity (S cm ⁻¹)		
	19°C	20°C	21°C
1	0.1001	0.1020	0.1040
0.1	0.01143	0.01167	0.01191
0.01	0.00125	0.00128	0.00130

Conductivity and Ionic Concentration

As noted in the preceding list, the solution conductivity depends on the identities of the ions present and their concentrations. All the ions present in the solution participate in the conduction process. To divide up these contributions, it is helpful to consider the conductivity per equivalent of each ion (per ionic charge). This is called the **equivalent conductivity** and is designated by a Greek Λ . The equivalent conductivity attributable to a specific ion is labeled λ_i . It is always true that

$$\Lambda = \sum_{\text{all ionic species}} \lambda_i \quad (15-8)$$

Equation 15-8 states quantitatively that the total conduction consists of contributions from all the ions present. Representative values of equivalent conductivities for solutions with *only one salt* present are listed in Table 15.5. You will note from inspection of the table that the equivalent conductivities are dependent on concentration. This is due to ion-ion interactions.

The greater conductivities of KOH, NaOH, and HCl can be explained by the important observation that H^+ is about five times more efficient in conducting charge in water than are the other cations, and OH^- is about three times as efficient as other anions. This means that a conductimetry experiment in water will be about five times as sensitive to changes in proton concentration as to other cations. Similarly, a threefold increase in sensitivity is expected for hydroxide.

Table 15.5 Equivalent Conductivity in Water at 25°C (S cm² equiv⁻¹)^a

Electrolyte	Limit $c \rightarrow 0$	Concentration (equiv L ⁻¹)		
	Λ°	0.001	0.01	0.1
KCl	149.86	146.95	141.27	128.96
NaCl	126.45	123.74	118.51	106.74
HCl	426.16	421.36	412.00	391.32
AgNO ₃	133.36	130.51	124.76	109.14
KNO ₃	144.96	141.84	132.82	120.40
NH ₄ Cl	149.7	—	141.28	128.75
LiCl	115.03	112.40	107.32	95.86
KOH	271.5	234	228	213
NaOH	247.7	244.6	239.9	—

^a The units are S cm² equiv⁻¹; that is, $\Lambda = \kappa / c$, where κ is in S cm⁻¹ and c is in equiv L⁻¹.

Willard, H.; Merritt Jr., L.; Dean, J. Métodos condutimétricos. In: Willard, H.; Merritt Jr., L.; Dean, J. *Análise Instrumental*. 2ª edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1974. cap. 26, p. 870-871.

Titulações condutimétricas

Como o nome indica, segue-se, neste método, a variação da condutibilidade eléctrica da solução em análise, no decorrer de uma titulação. Não é necessário conhecer, realmente, a condutância específica da solução,

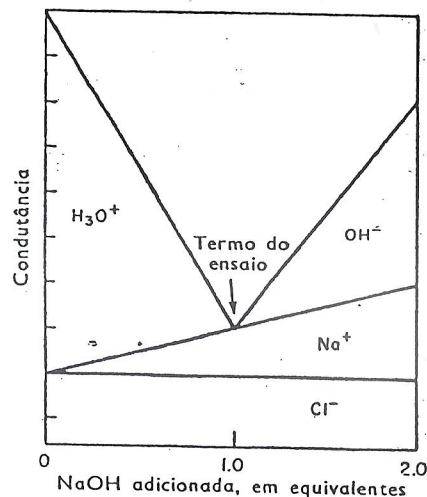


Fig. 26-5. Titulação do ácido clorídrico com hidróxido de sódio.

e basta medir qualquer grandeza proporcional a esta, o que permite simplificar consideravelmente a aparelhagem.

O reagente titulante é lançado por meio de uma bureta e traça-se o gráfico das condutâncias contra os correspondentes incrementos daquele reagente. A Fig. 26-5 representa o gráfico da titulação condutimétrica do ácido clorídrico com o hidróxido de sódio. De acordo com a equação 26-3, a condutância medida é uma função linear da concentração dos iões presentes. No exemplo apontado, o ramo descendente representa a condutância

do ácido clorídrico, à medida que vai baixando a sua concentração, juntamente com a do cloreto de sódio que se vai formando. Quanto ao ramo ascendente, representa a condutância do excesso de álcali, após a neutralização, juntamente com a do cloreto de sódio. Como a variação da condutância é linear, basta fazer 6 a 8 leituras que abranjam as zonas antes e depois do ponto de equivalência, e traçar os dois segmentos de recta correspondentes; o ponto de intersecção destes representa o termo do ensaio.

Se a reacção não é quantitativa, observar-se-á uma curvatura na vizinhança do termo do ensaio, o que pode ser devido a hidrólise, dissociação do produto de reacção, ou solubilidade apreciável, no caso de reacções de precipitação. A uma distância suficiente do termo do ensaio — de 0 a 50% e entre 150 a 200% do volume equivalente do reagente titulante — existe em solução o ião comum em quantidade suficiente para reprimir esses efeitos, e os ramos do gráfico são, na realidade, linhas rectas. Por extrapolação destas, determina-se o termo do ensaio.

O facto de ser mais ou menos agudo o ângulo formado pelos dois ramos do gráfico, no ponto de intersecção, é função das condutâncias iónicas individuais dos compostos que reagem. Na Fig. 26-5, o ramo descendente tem grande declive porque corresponde à substituição do ião hidrogénio ($\lambda_{+} = 350$) pelo sódio ($\lambda_{+} = 50$), de condutâncias muito diferentes. De forma análoga, o ramo ascendente forma também um ângulo apreciável com o eixo horizontal, embora não tão grande como o primeiro, porque a condutância do hidroxilão ($\lambda_{-} = 198$) é consideravelmente inferior à do ião hidrogénio.

O reagente titulante deve ter uma concentração pelo menos dez vezes superior à da solução a titular, de modo a que seja pequena a variação de volume. Quando necessária, aplicar-se-á a correcção seguinte:

$$\left(\frac{1}{R}\right)_{\text{corrigido}} = \left(\frac{V+v}{V}\right) \left(\frac{1}{R}\right)_{\text{observado}} \quad (26-6)$$

em que V é o volume inicial e v o volume de reagente titulante adicionado até à leitura correspondente.

Em princípio, pode aplicar-se o método a todos os tipos de reacções e a soluções muito diluídas (cerca de 0,0001 M). Por outro lado, como cada ião presente contribui para a condutibilidade eléctrica total, a solução em análise deve estar isenta de grandes quantidades de electrólitos estranhos, pois, caso contrário, a variação da condutância que acompanha determinada reacção constituiria uma fracção mínima da condutância total, difícil de medir com rigor. Por tal motivo, não é possível, em geral aplicar a técnica às reacções de oxido-redução, dado que as soluções correspondentes são, em geral, bem tamponadas ou fortemente ácidas.