

Universidade de São Paulo  
**Instituto de Química**

# Condutometria e Titulações Condutométricas

- Definição e tipos de condutores
- Movimento de íons em solução com campo elétrico
- Relação entre resistência e condutância
- Condutância molar (Eletrólitos fortes e fracos)
- Como realizar medidas de condutância
- Medidas de condutância diretas e calibração de células
- Titulações condutométricas

*Prof. Gabriel N. Meloni*  
*[gabriel.meloni@usp.br](mailto:gabriel.meloni@usp.br)*

# Condutometria

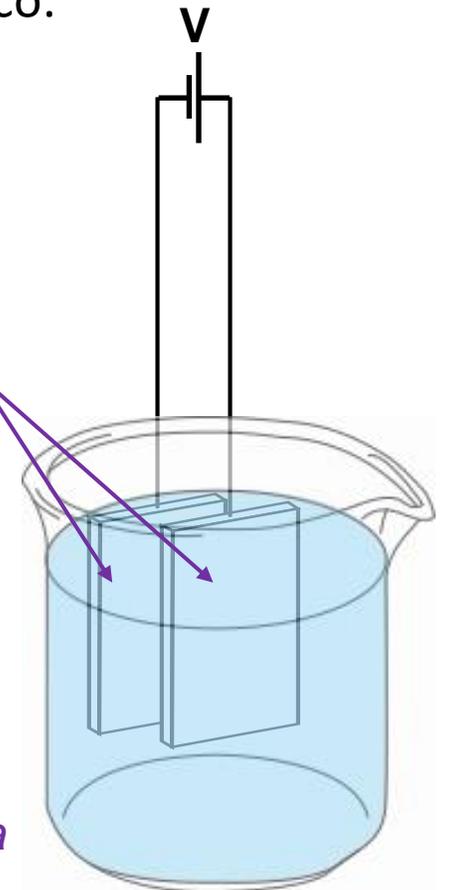
Técnica analítica que usa a medida de condutividade elétrica de soluções para inferir informações sobre a composição química de um sistema

Íons em solução são os responsáveis pelo transporte de carga em solução e a condutividade de uma solução é resultado da contribuição individual de cada íon presente ao se aplicar um potencial elétrico.

*A condutometria mede a resistência a passagem de corrente elétrica de uma solução.*

*Eletrodos inertes (em geral platina)*

*Cela condutométrica*



# Condutometria – condutores de corrente

Existem dois grandes grupos de condutores de eletricidade:

## Condutores eletrônicos

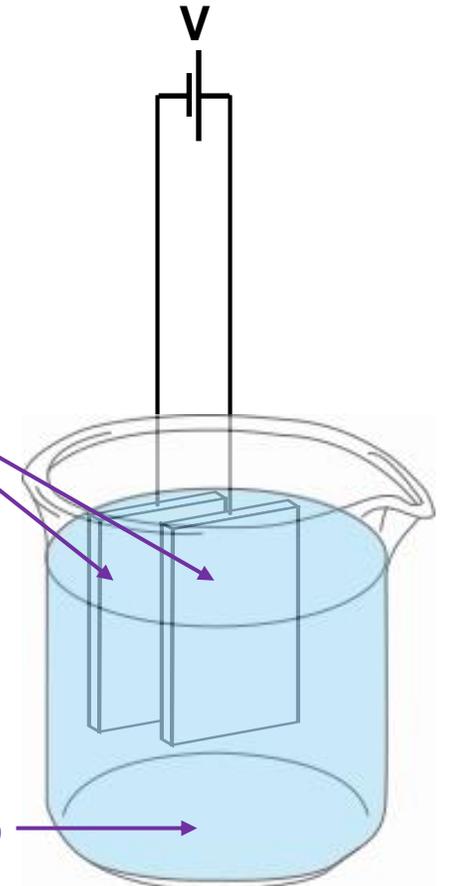
*Os transportadores de carga são elétrons móveis no material. Ex. Metais, ligas metálicas, óxidos metálicos, alótropos de carbono (Grafite, Grafeno, Carbon Black, diamante dopado com boro).*

## Condutores eletrolíticos

*Os transportadores de carga são os íons móveis em solução. Ex. Soluções iônicas.*

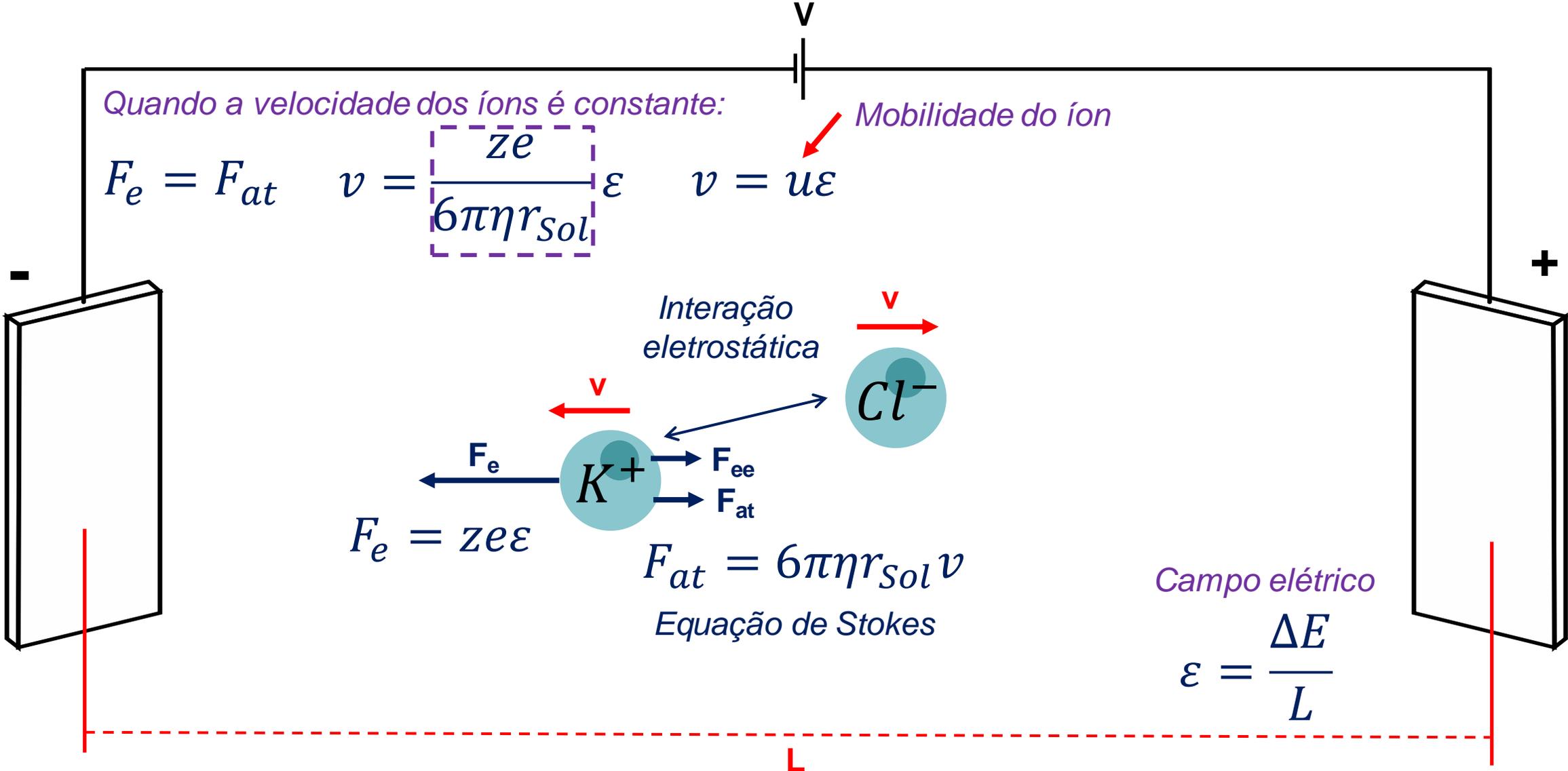
Condutores eletrônicos

Condutor eletrolítico



# Condutometria – corrente em condutores eletrolíticos

A condução de eletricidade se faz por meio do movimento de íons em solução



# Temperatura – corrente em condutores eletrolíticos

A **resistência elétrica** dos condutores eletrônicos aumenta com a elevação da temperatura.

Com os condutores eletrolíticos ocorre o inverso, porque com o aumento de temperatura, há **diminuição da viscosidade do meio e do grau de hidratação dos íons**.

$$v = \frac{ze}{6\pi\eta r_{sol}} \epsilon$$

*Mobilidade do íon*

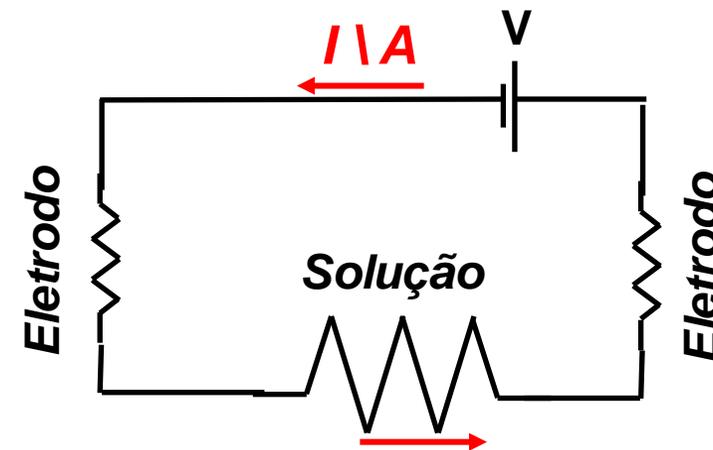
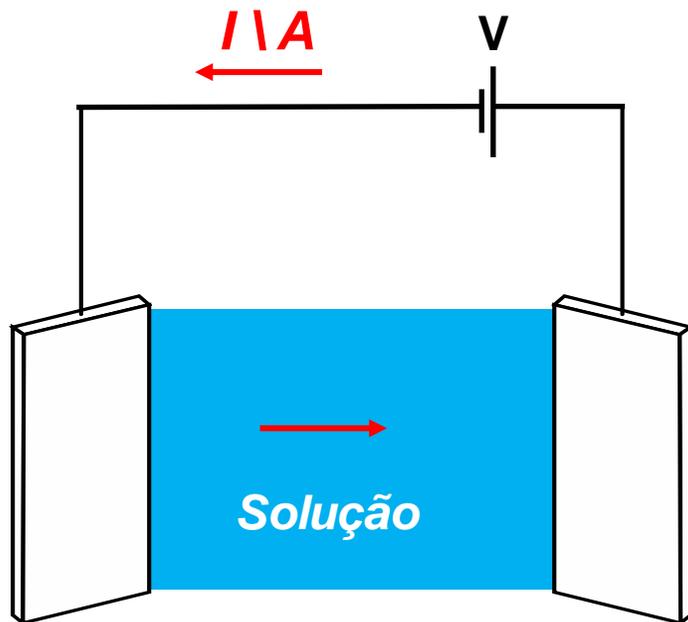
\*Lembrar que corrente elétrica é a quantidade de carga transportada no tempo (A = C/s). Maior velocidade, maior corrente. Em um campo elétrico de valor fixo isso significa menor resistência.

# Resistência dos diferentes condutores

A resistência de condutores eletrônicos é muito menor do que de condutores eletrolíticos

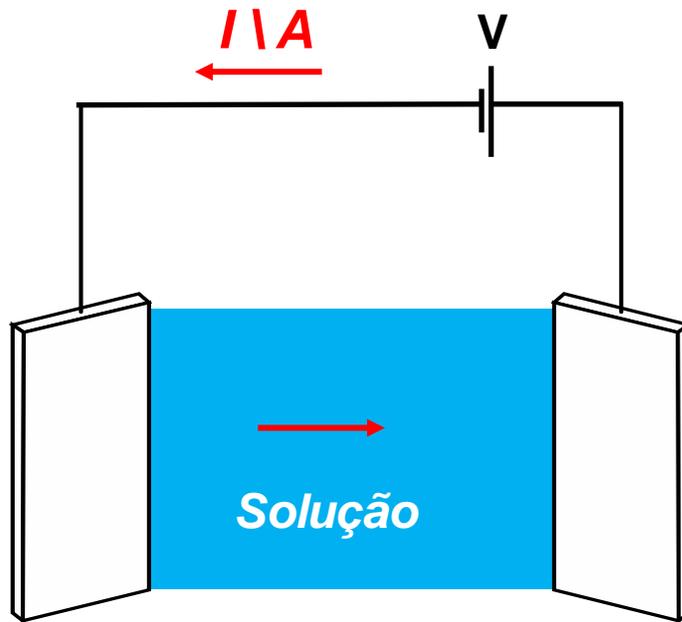
A resistência da prata metálica é cerca de  $10^9$  vezes menor do que a resistência de uma solução aquosa de nitrato de prata

Na condutometria, a única resistência de “interesse” é a do condutor eletrolítico. Essa deve limitar a passagem de corrente no sistema.



## Medindo a resistância da solução

Se uma tensão é aplicada entre os dois eletrodos, uma corrente ( $I$ ) irá fluir no sistema, originada pelo movimento de íons em solução. Essa corrente é a razão da tensão aplicada ( $V$ ) pela resistência ( $R$ ) do volume de solução eletrolítica entre os eletrodos.



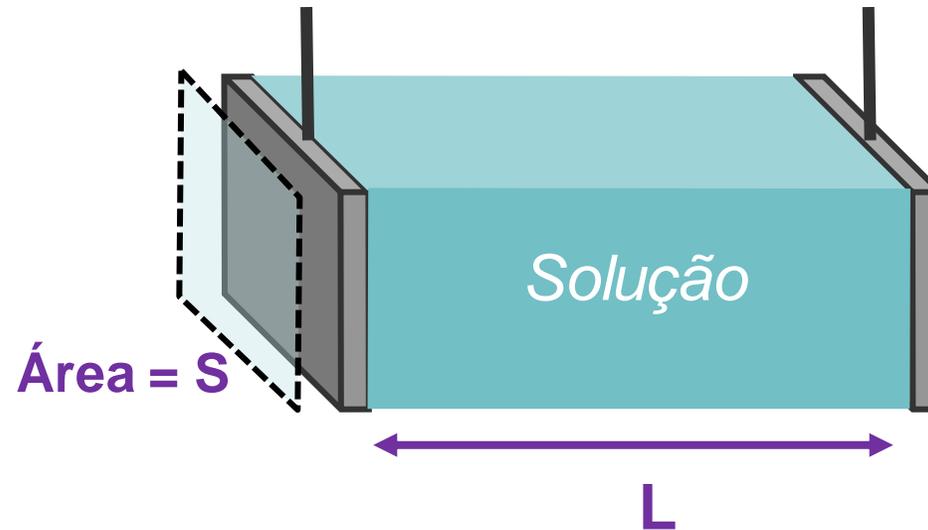
*Lei de Ohm*

$$I = \frac{V}{R}$$

## Medindo a resistência da solução

A resistência medida depende da composição da solução (interesse analítico) e do volume de solução contido entre os dois eletrodos. Se o volume de solução está contido entre dois eletrodos paralelos e de área geométrica igual, a resistência da solução eletrolítica pode ser expressa em função da geometria da cela de medida condutométrica.

$$R = \rho \frac{L}{S}$$



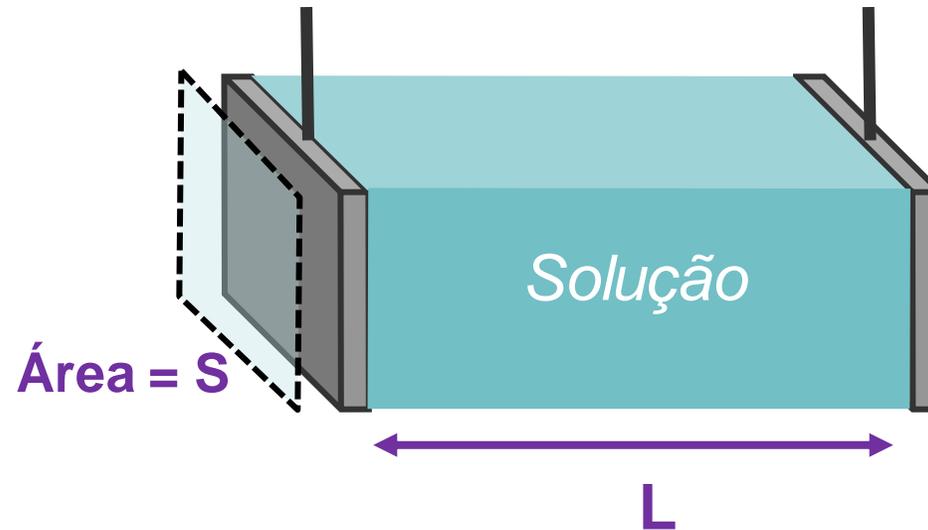
A constante de proporcionalidade entre a geometria da cela de medida e a resistência da solução ( $\rho$ ), é a **resistência específica, ou resistividade**, da solução eletrolítica.

## Resistividade - $\rho$

A constante de proporcionalidade entre a geometria da cela de medida e a resistência da solução ( $\rho$ ), é a **resistência específica, ou resistividade**, da solução eletrolítica. Corresponde a resistência de um volume de  $1 \text{ cm}^3$  do condutor eletrolítico.

$$\rho = R \frac{S}{L}$$

$\rho$  é expresso em ohms cm.



A resistividade de uma solução depende da composição da mesma. Soluções que são capazes de conduzir mais carga, **aquelas que possuem mais íons em solução**, possuem uma resistividade menor.

# Condutância

A condutância ( $G$ ) é simplesmente o inverso da resistência.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1 S}{\rho L} = \kappa \frac{S}{L}$$

A condutância ( $G$ ) é expressa em Siemens ( $S$ ), o recíproco de Ohms ( $\Omega^{-1}$ ).

Medindo a corrente que flui no sistema para um dado potencial aplicado, sabe-se a resistência da solução e, portanto, a condutância da mesma. Conhecendo a geometria da cela de medida, pode-se extrair o valor de resistividade ( $\rho$ ) ou de condutividade ( $\kappa$ ).

## Condutividade - $\kappa$

O inverso da resistividade ( $\rho$ ) é a **condutividade** ( $\kappa$ ) ou **condutividade específica** do condutor eletrolítico. A sua unidade é S cm<sup>-1</sup> (Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

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

Análogo a resistividade, a **condutividade** ( $\kappa$ ) também depende da composição da solução eletrolítica.

Para soluções eletrolíticas (de interesse analítico), a **condutividade** ( $\kappa$ ) é proporcional a concentração dos íons livres (transportadores de carga) em solução.

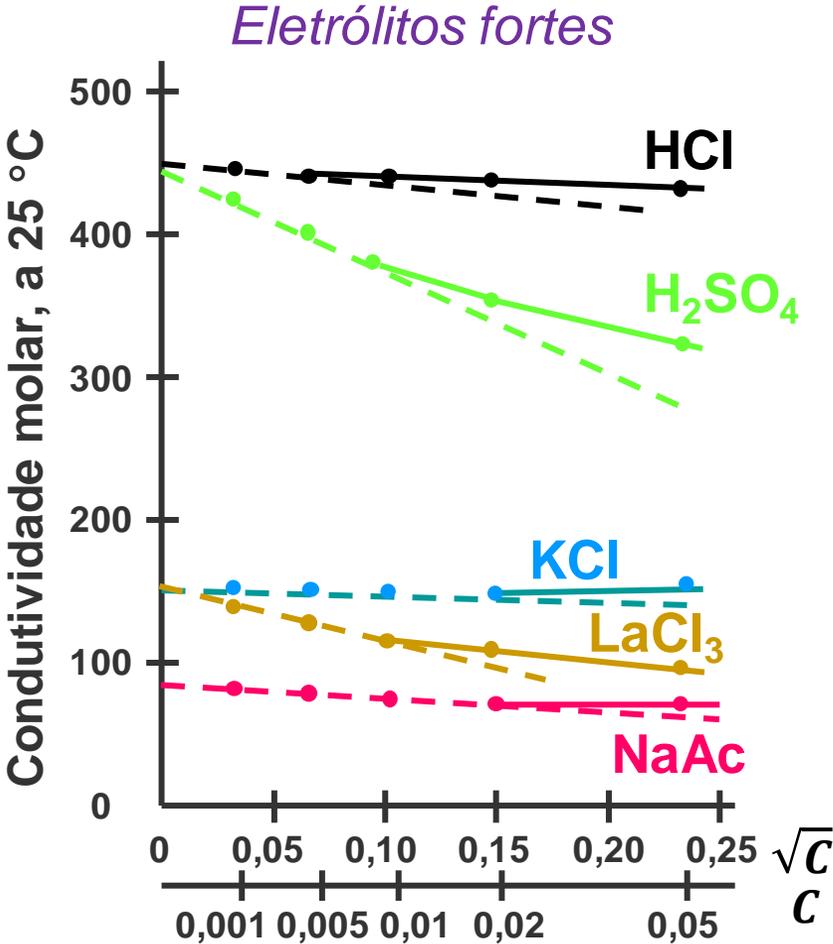
$$\kappa \propto \text{Concentração}$$

# Condutividade molar - $\Lambda_m$

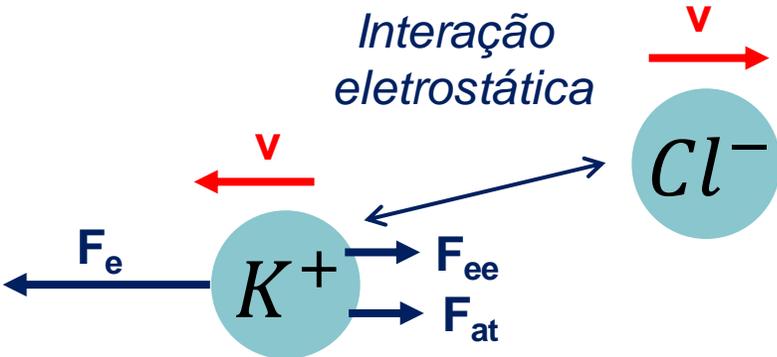
É a condutividade de uma solução contendo um mol de uma dada espécie em solução. É o valor da condutividade normalizado pela concentração.

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{C}$$

$\Lambda_m(\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$

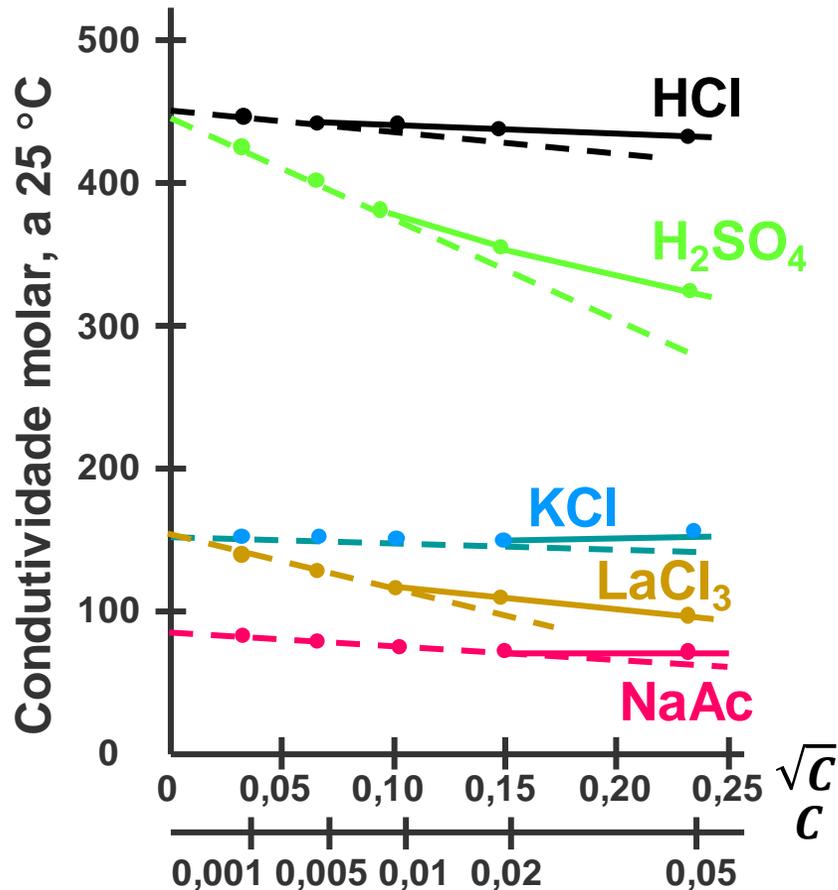


Qual a razão dos valores de condutividade molar não ser constante?



## Condutividade molar a diluição infinita - $\Lambda_{\infty}$

O valor limite da condutividade molar, quando a concentração tende a zero, chama-se condutividade molar a diluição infinita (ou concentração zero),  $\Lambda_0$  ou  $\Lambda_{\infty}$ . Nessa condição a interação entre os íons é mínima.



A lei de Kohlrausch descreve a condutividade molar de **eletrólitos fortes** em diferentes concentrações. Leva em conta as interações entre os íons.

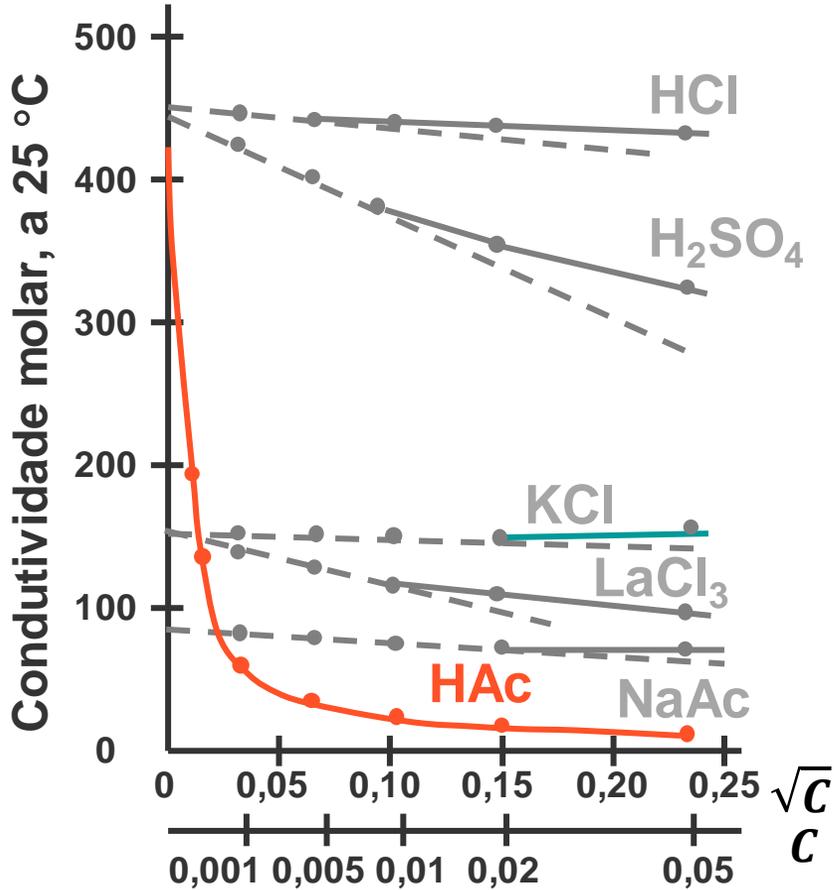
$$\Lambda_m = \Lambda_{\infty} - k\sqrt{C}$$

Lei de Kohlrausch

# Condutividade molar a diluição infinita $-\Lambda_{\infty}$

O comportamento da condutividade molar de eletrólitos fracos é muito diferente da de eletrólitos fortes. A condutividade molar aumenta substancialmente com a diminuição da concentração do eletrólito fraco.

## Eletrólitos fracos – Ácido acético



$$K_a = \frac{x^2}{(C_{HAc} - x)}$$

$C_{HAc} = 1 \text{ mM} - [Ac^-] = 0.12 \text{ mM}$

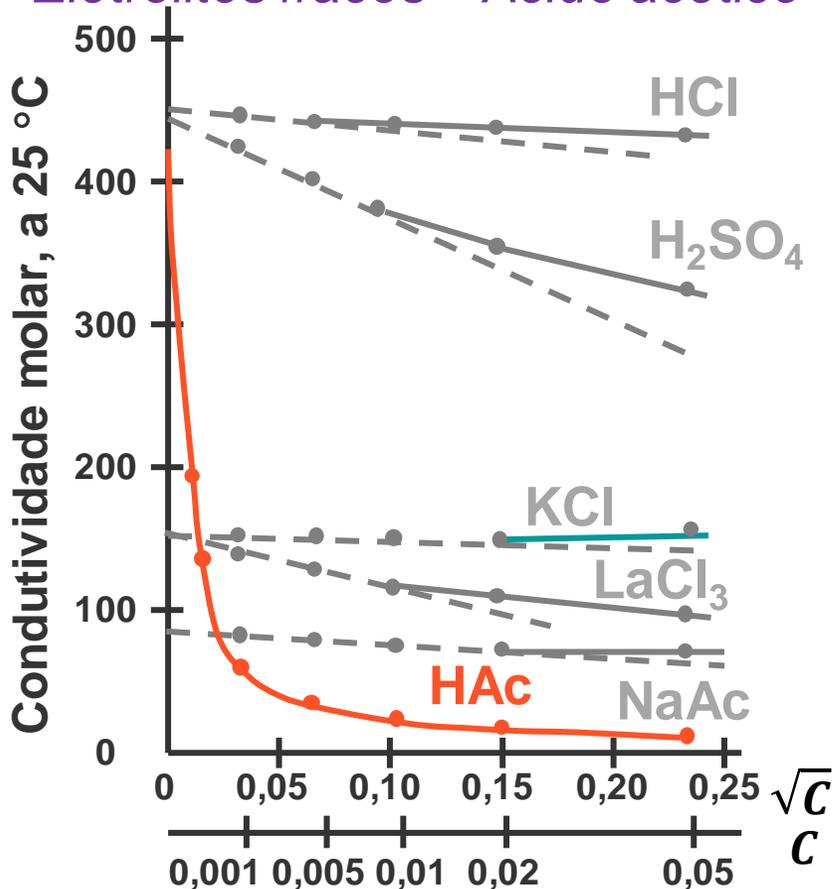
$C_{HAc} = 0.1 \text{ mM} - [Ac^-] = 0.039 \text{ mM}$

# Condutividade molar a diluição infinita $-\Lambda_{\infty}$

A condutividade depende da quantidade de íons transportadores de carga.

A condutividade molar é a razão entre o número de transportadores de carga e a concentração analítica da espécie. Para eletrólitos fracos isso é descrito pelo grau de dissociação ( $\alpha$ ).

Eletrólitos fracos – Ácido acético



$$\alpha = \frac{[Ac^-]}{C_{HAc}}$$

$C_{HAc} = 1 \text{ mM} - [Ac^-] = 0.12 \text{ mM} - \alpha = 0.12$

$C_{HAc} = 0.1 \text{ mM} - [Ac^-] = 0.039 \text{ mM} - \alpha = 0.39$

$$\Lambda_m = \frac{[Ac^-]}{C_{HAc}} \qquad \Lambda_{\infty} = \frac{C_{HAc}}{C_{HAc}}$$

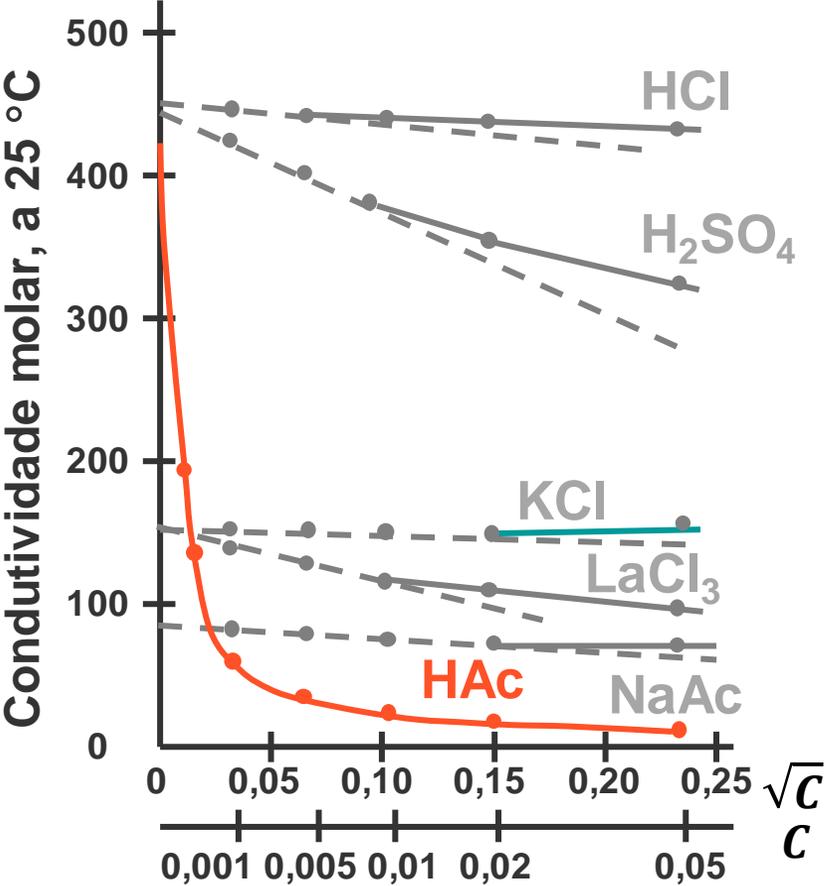
$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{\infty}}$$

# Condutividade molar a diluição infinita - $\Lambda_{\infty}$

A condutividade depende da quantidade de íons transportadores de carga.

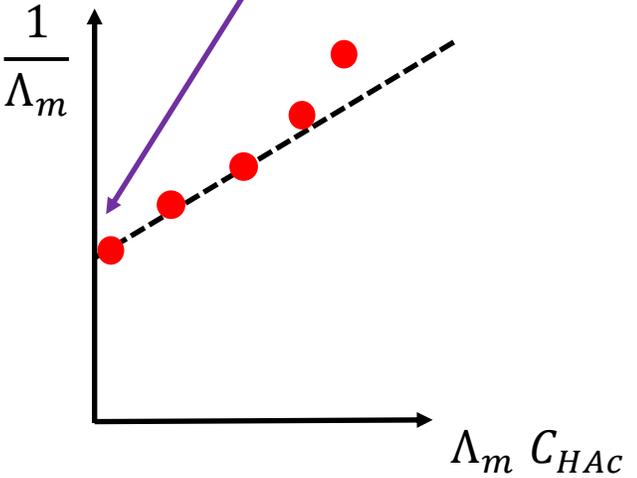
A condutividade molar é a razão entre o número de transportadores de carga e a concentração analítica da espécie. Para eletrólitos fracos isso é descrito pelo grau de dissociação ( $\alpha$ ).

Eletrólitos fracos – Ácido acético



$$\Lambda_m = \alpha \Lambda_{\infty} \quad K_a = \frac{x^2}{(C_{HAc} - x)} \quad \alpha = \frac{[Ac^-]}{C_{HAc}}$$

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_{\infty}} + \frac{1}{\Lambda_{\infty} K_a} \cdot \Lambda_m C_{HAc}$$



## Condutividade molar iônica a diluição infinita - $\lambda_0$

A condutividade de uma solução se deve ao movimento de ambos os íons no eletrólito (cátion e o ânion). Na diluição infinita, onde não existe interação entre os íons, a condutividade molar da solução é a somatória das condutividades molares iônicas a diluição infinita dos íons.

$$\Lambda_0 = \lambda_0 \text{ cátion} + \lambda_0 \text{ ânion}$$

*Lei de Kohlrausch da migração independente*

onde  $\lambda_0 \text{ cátion}$  e  $\lambda_0 \text{ ânion}$  são as condutividades molar a diluição infinita dos íons, calculadas a partir de suas mobilidades iônicas a diluição infinita.

$$\lambda_0 = zuF$$

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta r_{sol}}$$

*F é a constante de Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>)*

## Condutividade molar iônica a diluição infinita - $\lambda_0$

Eletrólito	$\Lambda_0 / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Diferença / $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
KCl	149,36	23,41
NaCl	126,45	
KNO <sub>3</sub>	144,96	23,41
NaNO <sub>3</sub>	121,55	
KI	150,32	23,41
NaI	126,91	
KCl	149,36	4,90
KNO <sub>3</sub>	144,96	
NaCl	126,45	
NaNO <sub>3</sub>	121,55	4,90

$$\Lambda_0 = \lambda_0 \text{ cátion} + \lambda_0 \text{ ânion}$$

# Condutividade molar iônica a diluição infinita - $\lambda_0$

a 25 °C (cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)

CÁTION	$\lambda_0^+$	ÂNION	$\lambda_0^-$
H <sup>+</sup>	349,8	OH <sup>-</sup>	198,0
Li <sup>+</sup>	38,7	F <sup>-</sup>	55,0
Na <sup>+</sup>	50,1	Cl <sup>-</sup>	76,3
K <sup>+</sup>	73,5	Br <sup>-</sup>	78,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,4	I <sup>-</sup>	76,8
Ag <sup>+</sup>	61,9	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,4
Mg <sup>2+</sup>	106,2	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55,0
Ca <sup>2+</sup>	119	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	68,0
Sr <sup>2+</sup>	118,8	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5
Ba <sup>2+</sup>	128	HCOO <sup>-</sup>	55,0
Fe <sup>2+</sup>	108	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9
Co <sup>2+</sup>	110	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	32,4
Cu <sup>2+</sup>	108	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	140
Zn <sup>2+</sup>	106	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	159,6
Hg <sup>2+</sup>	106	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	140
Pb <sup>2+</sup>	146	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	164
Fe <sup>3+</sup>	204	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	240
La <sup>3+</sup>	208,8	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	303
Ce <sup>3+</sup>	210	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	440

$$\Lambda_0 = \lambda_0 \text{ cátion} + \lambda_0 \text{ ânion}$$

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_\infty} + \frac{1}{\Lambda_\infty K_a} \cdot \Lambda_m C_{HAc}$$

$$\Lambda_m = \Lambda_\infty - k\sqrt{C}$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{C}$$

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1 S}{\rho L} = \kappa \frac{S}{L}$$

$$I = \frac{V}{R}$$

# Condutometria – Aplicação analítica

A condutometria pode ser aplicado analiticamente como um método direto, determinando diretamente a concentração de um analito com base na condutividade da solução.

Pureza de água

Detector em cromatografia de íons

$$\Lambda_0 = \sum \lambda_0 \text{ cation} + \sum \lambda_0 \text{ anion}$$

A condutometria pode ser aplicado analiticamente como um relativo, onde a variação na condutância da solução e medido no decorrer de uma titulação visando determinar o ponto final desta.

Titulações condutométricas

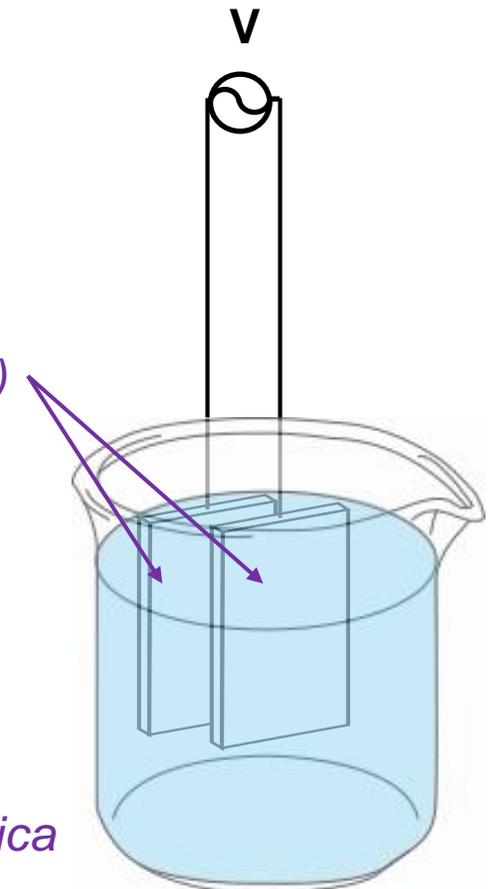
# Medida de condutância de uma solução eletrolítica

As tensões aplicadas para promover a movimentação dos íons é em geral de 6 a 10 V para gerar correntes apreciáveis mesmo em sistemas de baixa condutividade.

Esses potenciais elevados podem levar a reações de eletrólise na superfície dos eletrodos, induzindo a passagem de corrente por um processo Faradaico (diferente de migração de íons) e alterando a composição iônica da solução. Por essa razão, nessas medições emprega-se **corrente alternada**, com **frequências** que podem variar de **60 a 10000 Hz**.

*Eletrodos inertes (em geral platina)*

*Cela condutométrica*

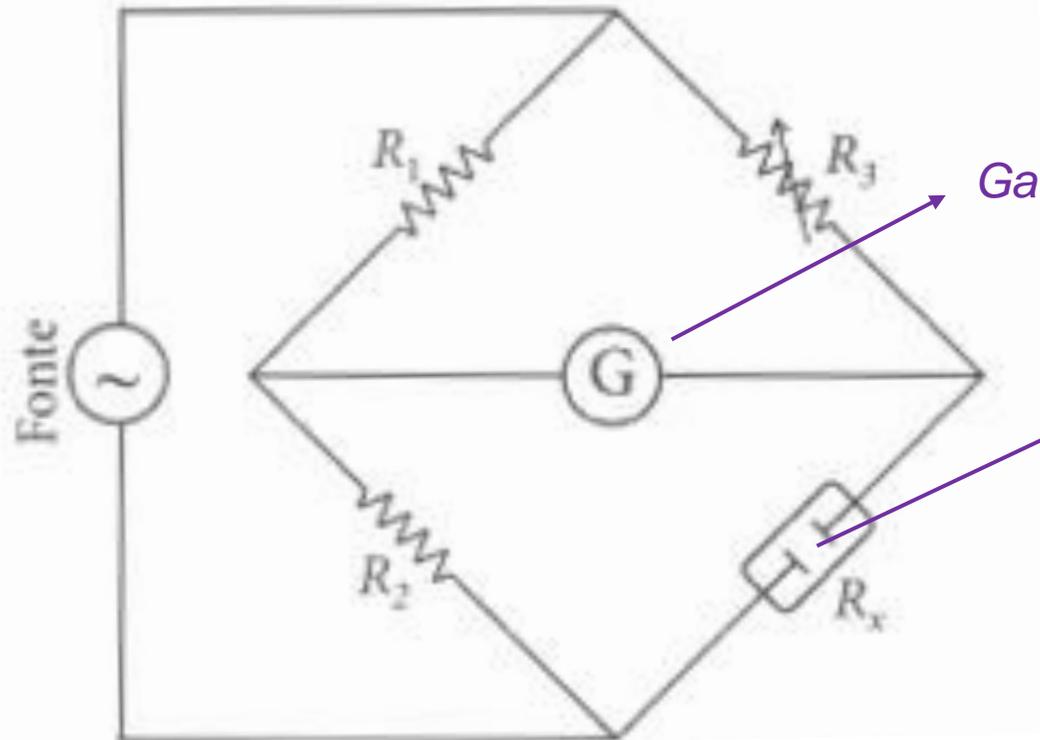


# Medida de condutância de uma solução eletrolítica

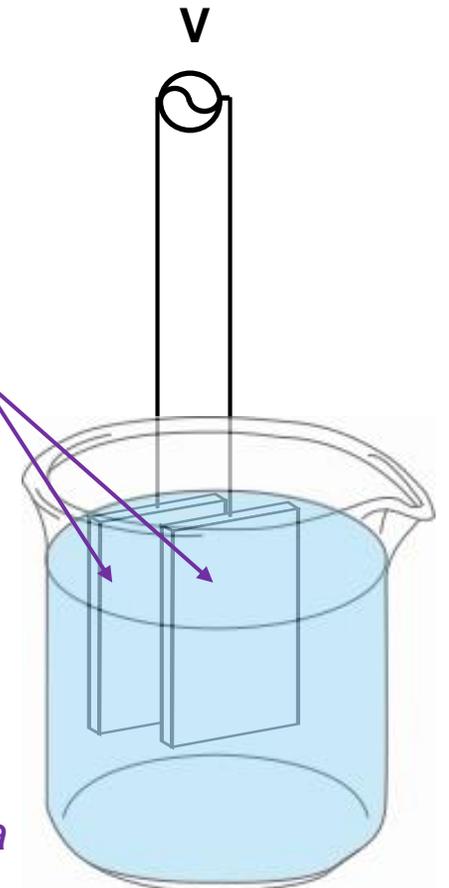
As medidas de condutância são realizadas utilizando uma ponte de Wheatstone ou uma ponte de Kohlrausch. Possibilitam medidas extremamente precisas de resistência.

Quando  $R_3$  é ajustado de tal maneira que o Galvanômetro registra um valor zero de corrente, temos:

$$R_x = \frac{R_2}{R_1} R_3$$

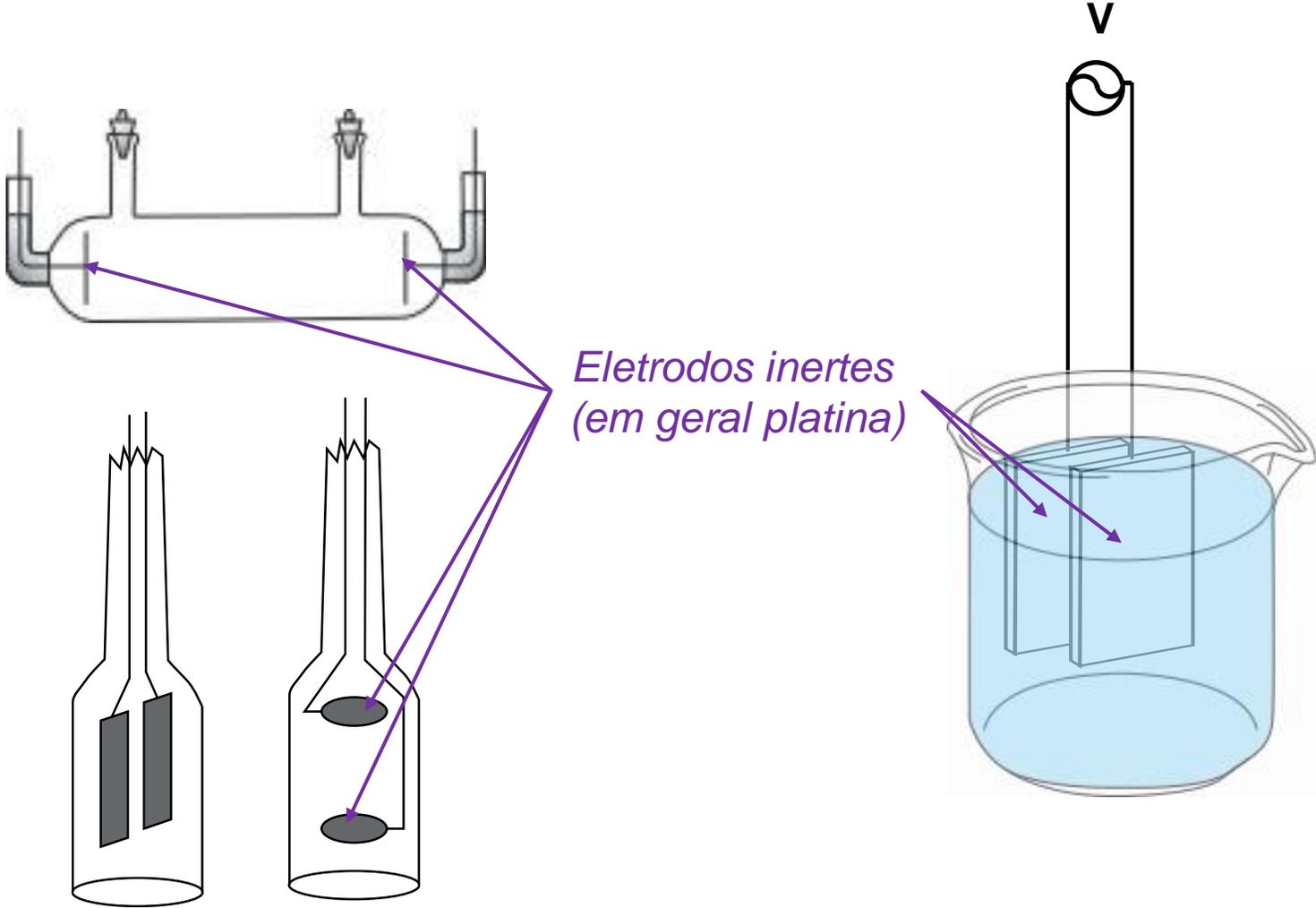


Eletrodos inertes (em geral platina)



Cela condutométrica

# Células condutométricas



# Controle de temperatura

É importante lembrar que o controle de temperatura a  $\pm 0,1$  °C é indispensável, pois a **variação da condutância com temperatura** é da ordem de **1-2 % por grau centígrado**.

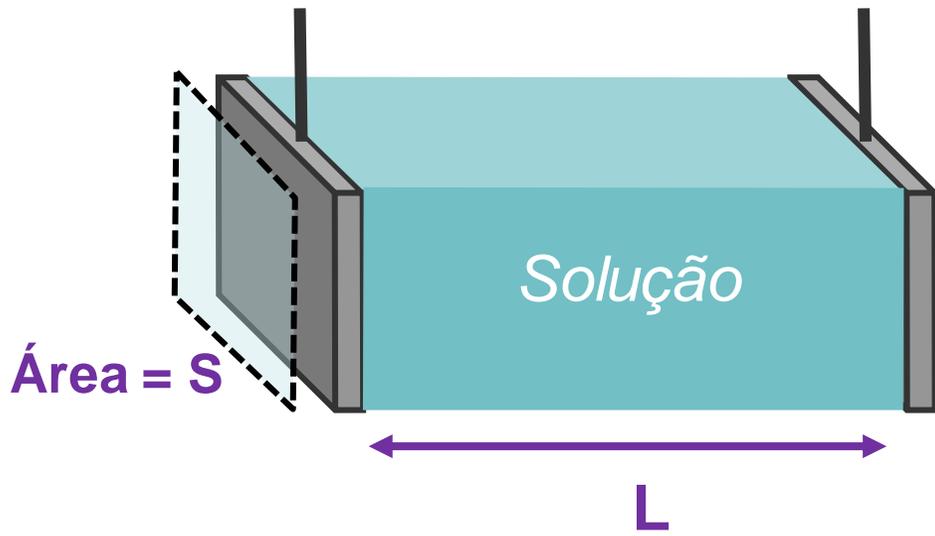
*A resistência das soluções eletrolíticas diminui com o aumento da temperatura; como a condutância é o inverso da resistência, ela aumenta com o aumento da temperatura.*

$$v = \left[ \frac{ze}{6\pi\eta r_{sol}} \right] \epsilon$$

*Mobilidade do íon*

# A constante de célula

A constante geométrica da célula de condutividade precisa ser determinada e é dada pela relação de L/S



$$G = \kappa \frac{S}{L}$$

$$\frac{\kappa}{G} = \frac{L}{S}$$

constante da célula

$$\frac{\kappa}{G} = \frac{L}{S} = \text{Ⓜ}$$

# A constante de célula

O valor da constante de célula pode ser determinado experimentalmente, medindo-se a condutividade de uma solução de concentração conhecida de um eletrólito (preferencialmente forte) cuja condutância é conhecida. Este é o processo de calibração do condutivímetro.

g KCl/Kg de solução	$\kappa$ , $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
71,1352	0,11134
7,41913	0,01256
0,74526	0,0014088

$$\Theta = \frac{\kappa}{G}$$

Diagram illustrating the cell constant equation  $\Theta = \frac{\kappa}{G}$ . The symbol  $\Theta$  is circled. The numerator  $\kappa$  is labeled "Tabelado" (Tabulated) with a purple arrow pointing to it. The denominator  $G$  is labeled "Medido" (Measured) with a purple arrow pointing to it.

## Medidas diretas

As medidas diretas de condutância são importantes na prática, pois, através delas, pode-se determinar baixas concentrações (menores que  $10^{-3}$  M).

$$\frac{\kappa}{G} = \kappa R = \frac{L}{S} = \Theta$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{C}$$

$$\Theta = \frac{\Lambda_m C}{G}$$

*Técnica é pouco seletiva e o sistema deve ser bem conhecido para que a aplicação direta possa ser usada!*

$$C = \frac{\Theta G}{\Lambda_m}$$

*Se a amostra é diluída:*

$$C = \frac{\Theta G}{\Lambda_\infty}$$

## Medidas diretas – Pureza da água

Em pH = 7 a  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Nessas condições pode-se assumir que  $\Lambda_m = \Lambda_\infty$ .

$$\Lambda_0 = \lambda_0 \text{ cation} + \lambda_0 \text{ ânion} \quad e \quad \Lambda_m = \frac{\kappa}{C}$$

$$\kappa = \lambda_0 \text{ cation} [H^+] + \lambda_0 \text{ ânion} [OH^-]$$

$$\kappa = 5.483 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1} \quad \rho = 18.24 \text{ M}\Omega\text{cm}$$

*ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>*

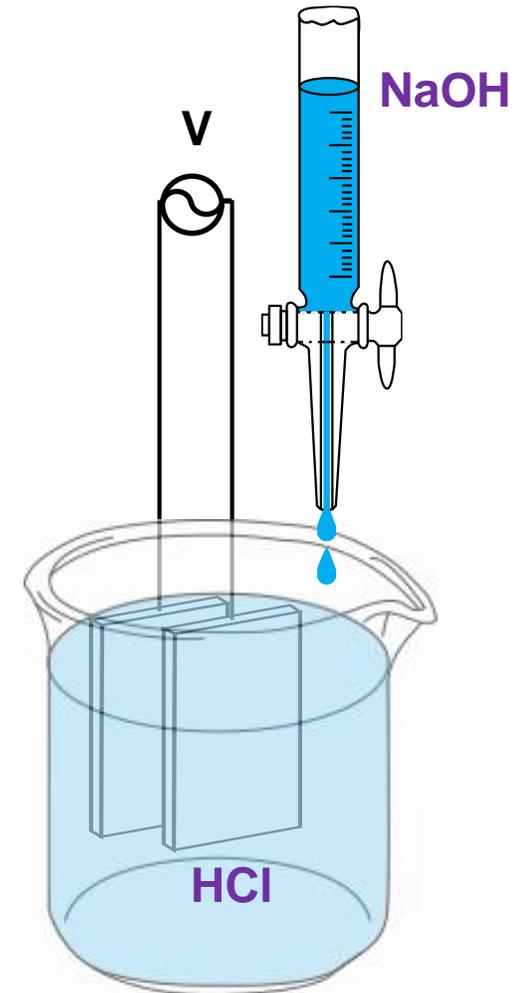
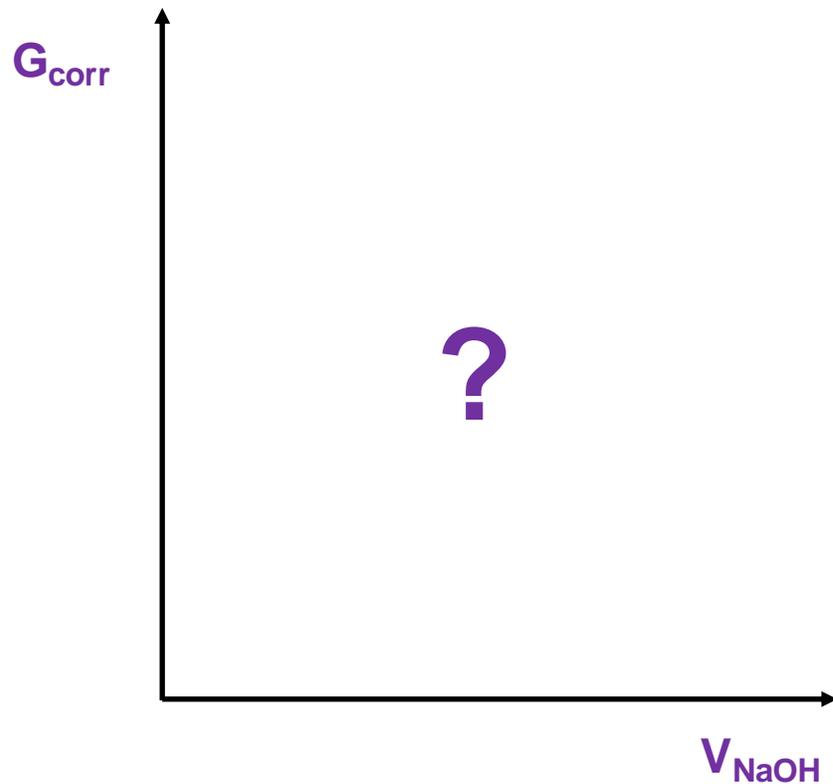
	$\lambda_0$
H <sup>+</sup>	349.8
OH <sup>-</sup>	198.0

Caso a resistividade de uma amostra de água seja menor do que este valor, existe a presença de outros íons em solução, ou seja, a água não é pura.

# Titulação Condutométrica

Na condutometria relativa ou titulações condutométricas, as medições de condutância não precisam ser exatas, bastando que suas **variações no decorrer da titulação** sejam medidas com precisão.

Com os dados obtidos se constrói um gráfico colocando-se as **condutâncias** em ordenadas e os correspondentes **volumes de titulante** adicionados em abscissas.



# Titulação Condutométrica

O método condutométrico de verificação do ponto final de titulações é aplicável sempre que haja uma **variação significativa da condutância** da solução no decorrer da titulação.

Pode, portanto ser empregado, com excelentes resultados, em titulações que se baseiam em reações de **neutralização, complexação ou precipitação**.

**Não pode ser aplicado em casos onde o conteúdo iônico total é muito grande.** É o que acontece com as reações de **oxi-redução** que ocorrem **em meio fortemente ácido**; a concentração iônica inicial é muito grande e a variação de condutância no decorrer da titulação é insignificante se comparada à condutância total que a ponte deverá medir.

# Titulação Condutométrica

Nas titulações condutométricas, além do **controle da temperatura**, que pode ser obtido simplesmente colocando-se o becker com a solução e a célula de condutância em um recipiente maior contendo água, deve-se usar uma **solução titulante 10 vezes mais concentrada que a solução a ser titulada**, a fim de diminuir a variação do volume no decorrer da titulação ( $G_{corr}$ ).

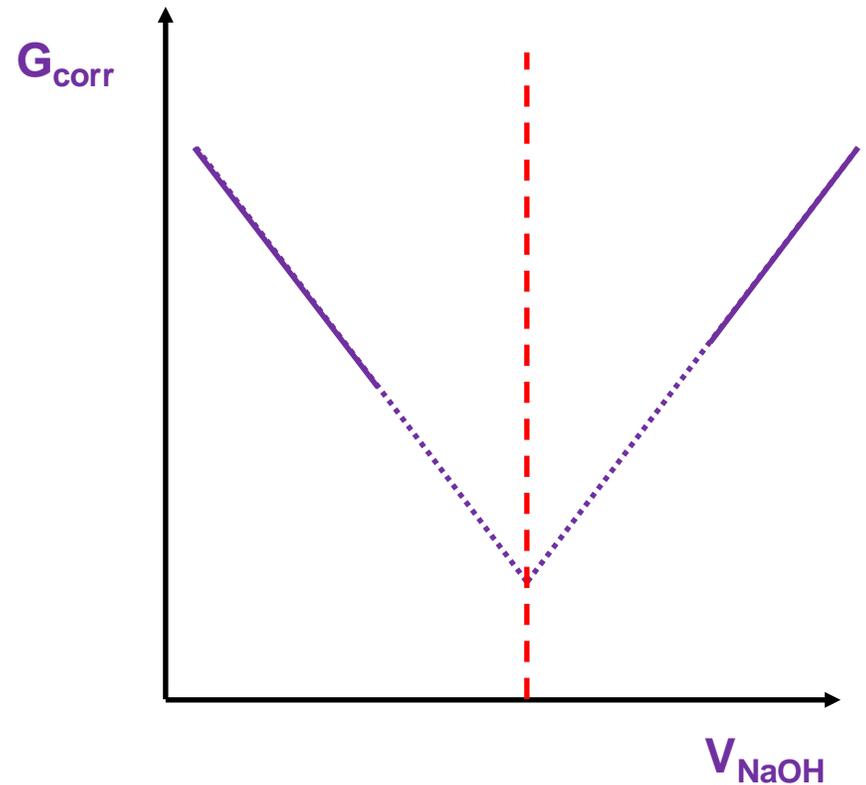
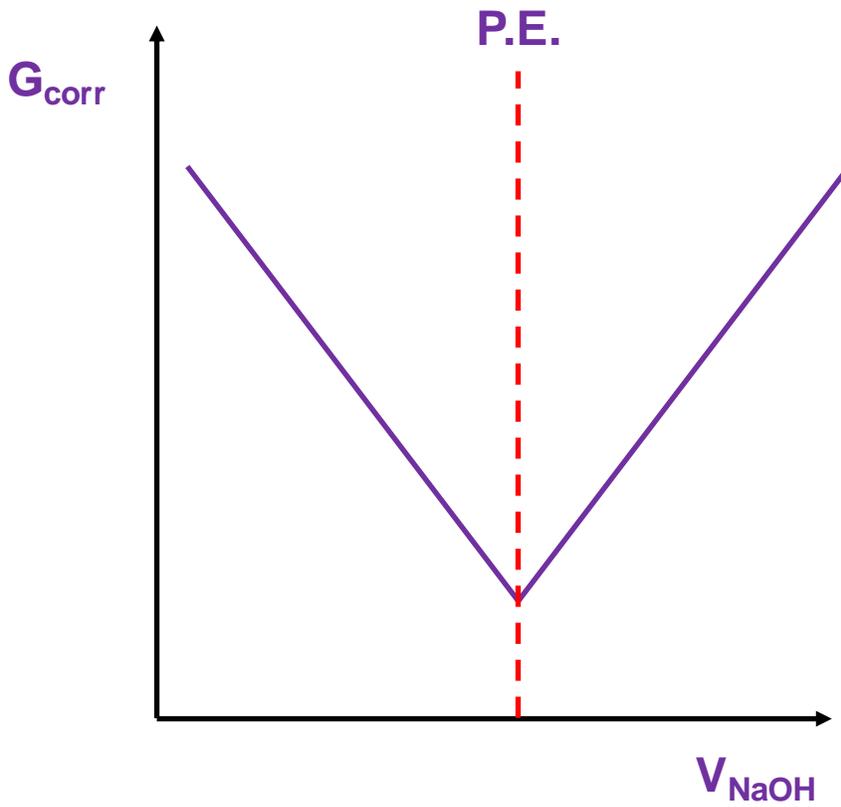
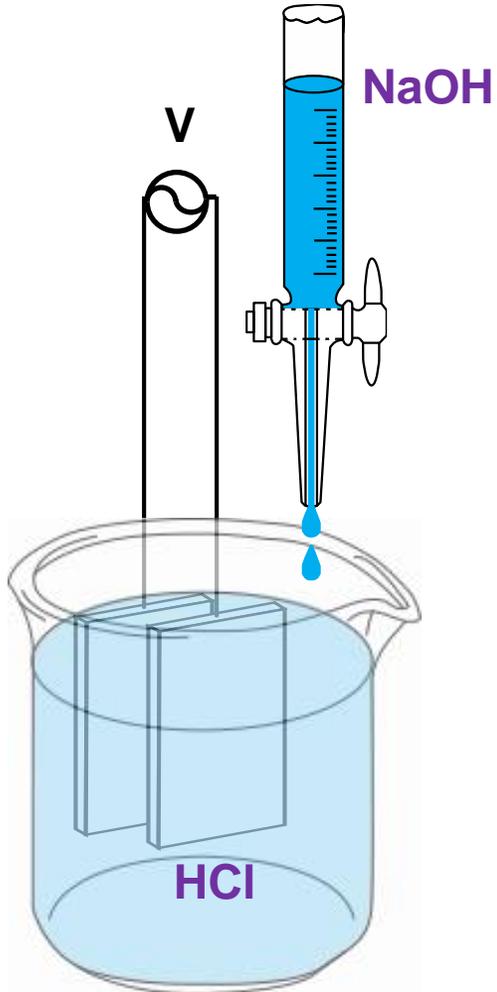
O efeito da diluição só pode ser ignorado nas titulações condutométricas, se a solução titulante for cem vezes mais concentrada que a titulada.

Para se corrigir as sucessivas condutâncias que são medidas no decorrer da titulação, elas devem ser multiplicadas pelo **fator de correção  $(V+v)/V$** , sendo **V** o **volume inicial** e **v** o volume total de **solução titulante** adicionado até a leitura considerada.

Esse é o valor de condutância corrigido ( $G_{corr}$ )

# A curva de titulação condutométrica

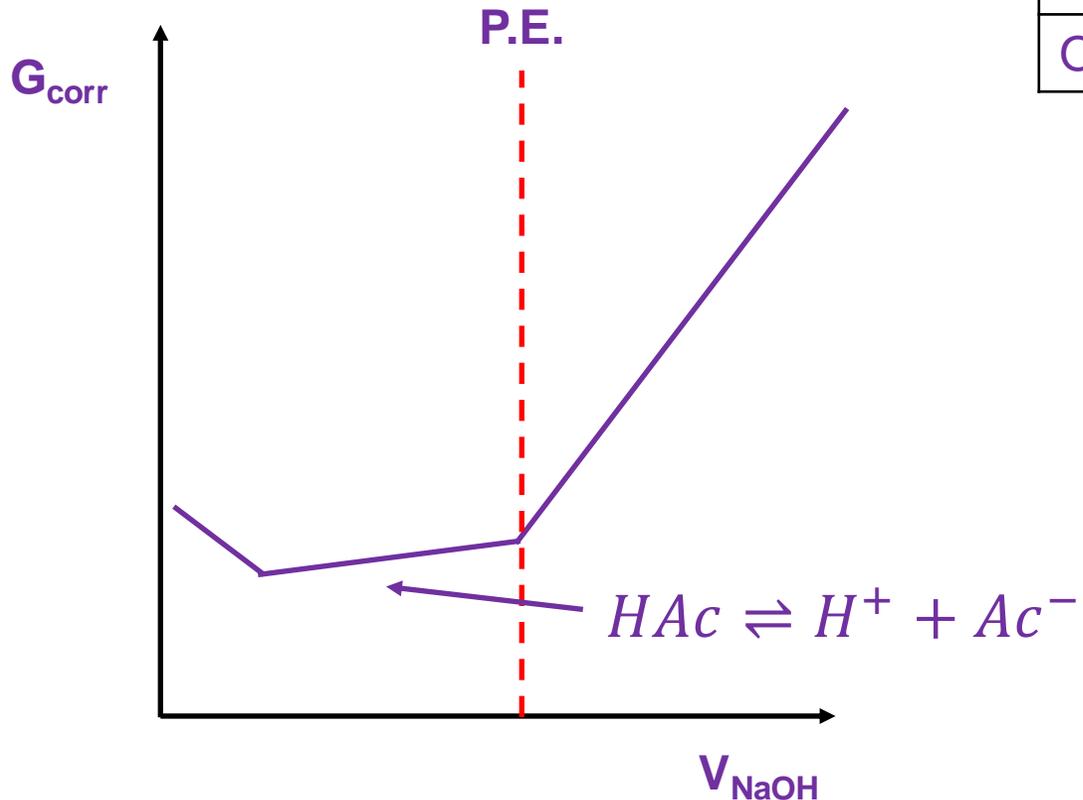
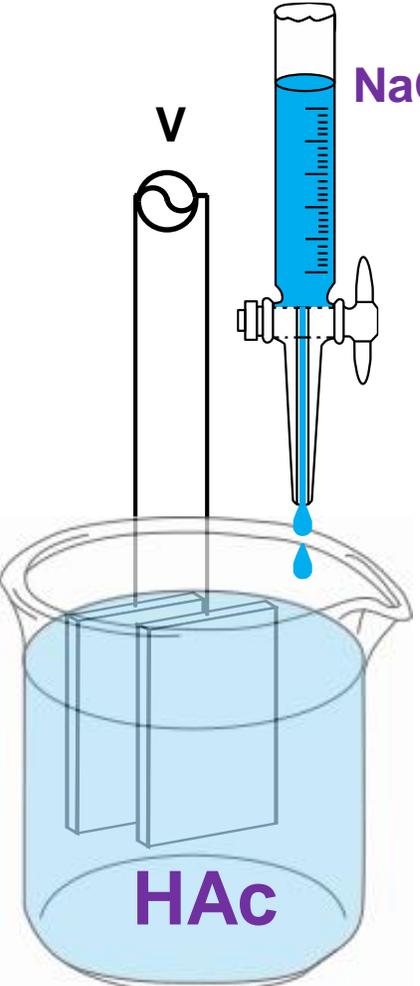
CÁTION	$\lambda_0^+$	ÂNION	$\lambda_0^-$
H <sup>+</sup>	349,8	OH <sup>-</sup>	198,0
Na <sup>+</sup>	50,1	Cl <sup>-</sup>	76,3



Diferente das curvas de titulação sigmoidais, não é necessário pegar pontos próximos ao ponto de equivalência

# A curva de titulação condutométrica - Titulação ácido/base

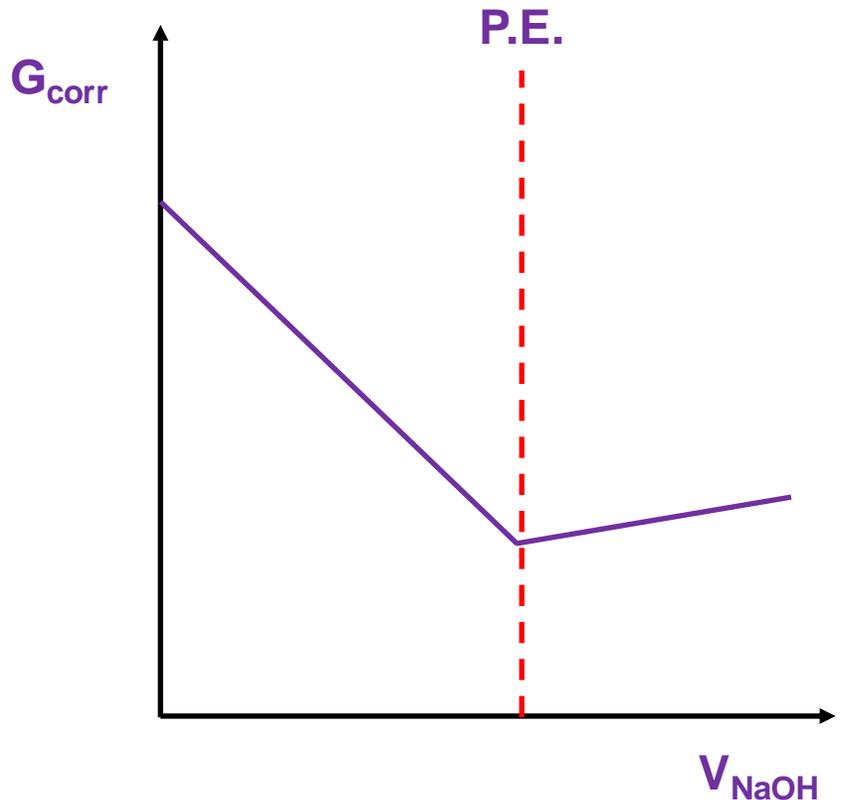
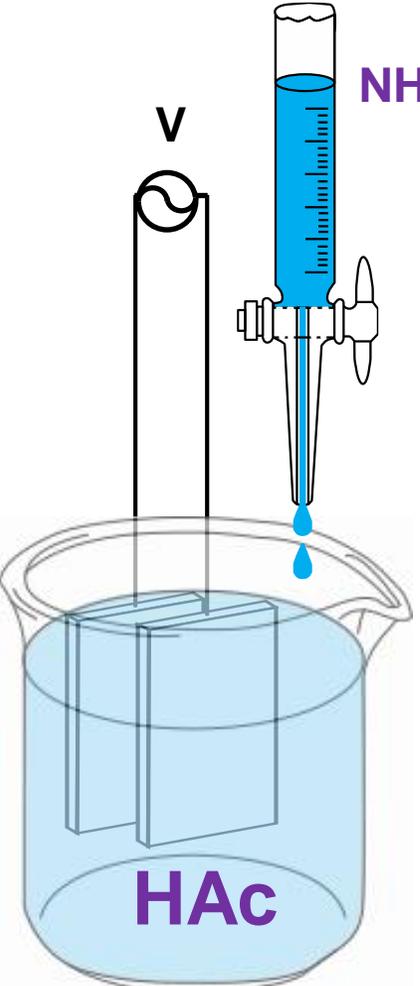
Na titulação de um **ácido fraco com uma base forte**, a condutividade inicial é mais baixa pois o ácido é pouco ionizável. A formação de um tampão antes do ponto de equivalência estabiliza a concentração de prótons nessa região.



$H^+$	349.8
$Ac^-$	55
$Na^+$	50.1
$OH^-$	198.0

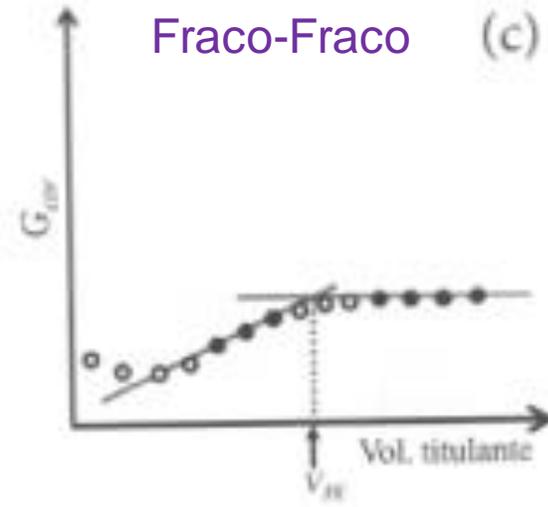
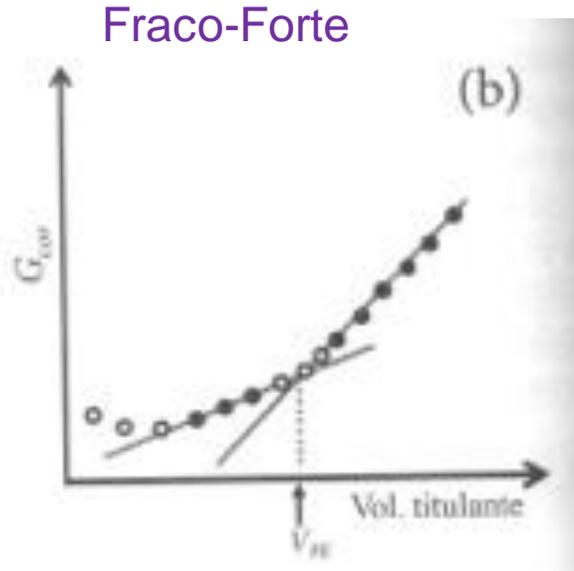
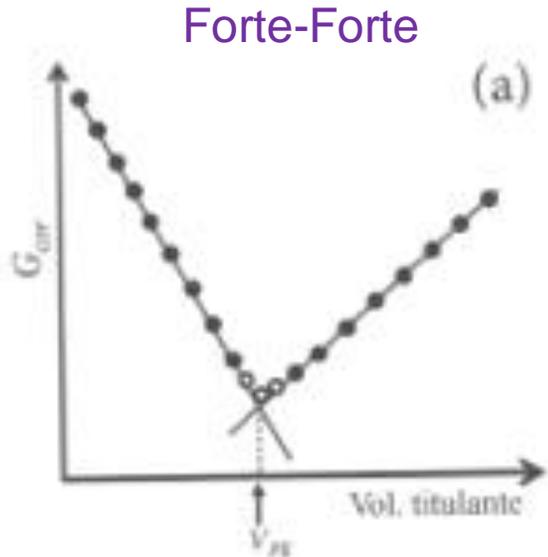
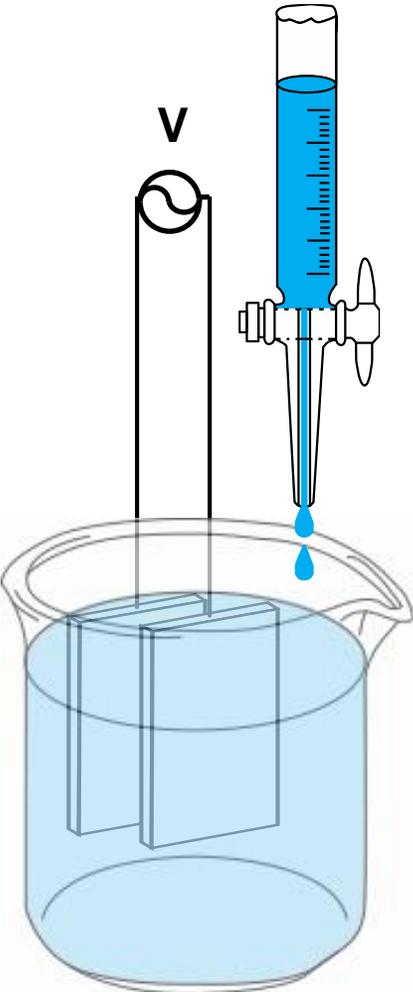
# A curva de titulação condutométrica - Titulação ácido/base

Na titulação de um ácido **forte com uma base fraca**, a condutividade inicial é mais baixa pois o ácido é pouco ionizável. A formação de um tampão antes do ponto de equivalência estabiliza a concentração de prótons nessa região.



$H^+$	349.8
$NH_4^+$	73.4
$Cl^-$	76.3
$OH^-$	198.0

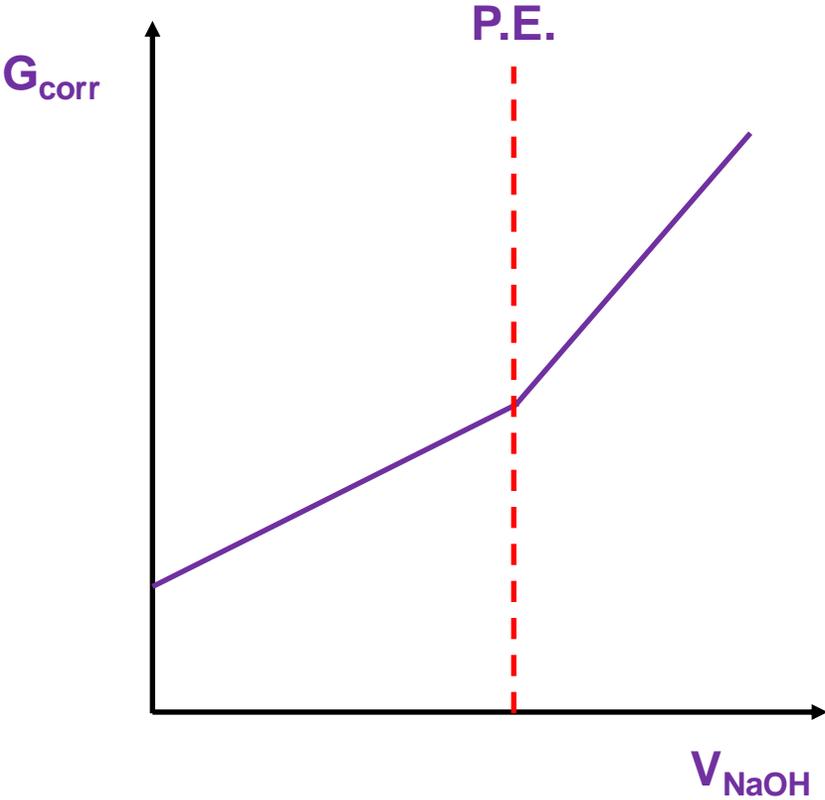
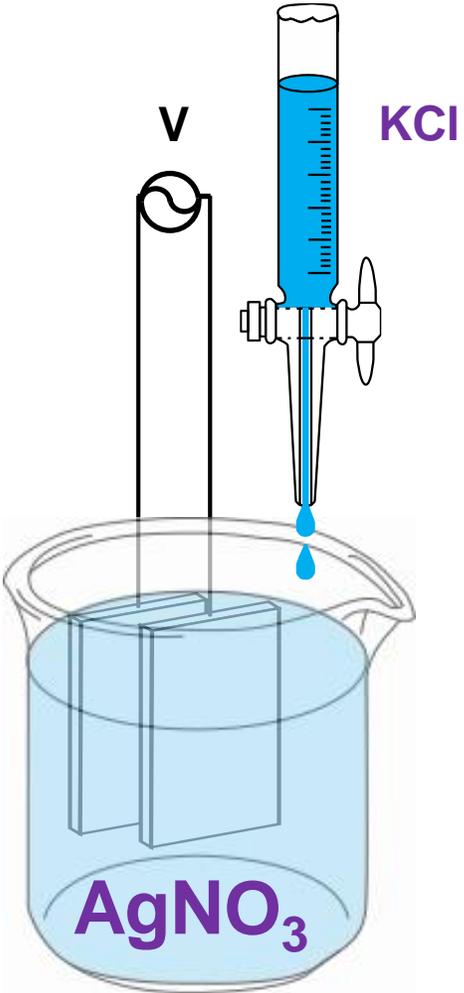
# A curva de titulação condutométrica - Titulação ácido/base



# A curva de titulação condutométrica - Titulação de precipitação



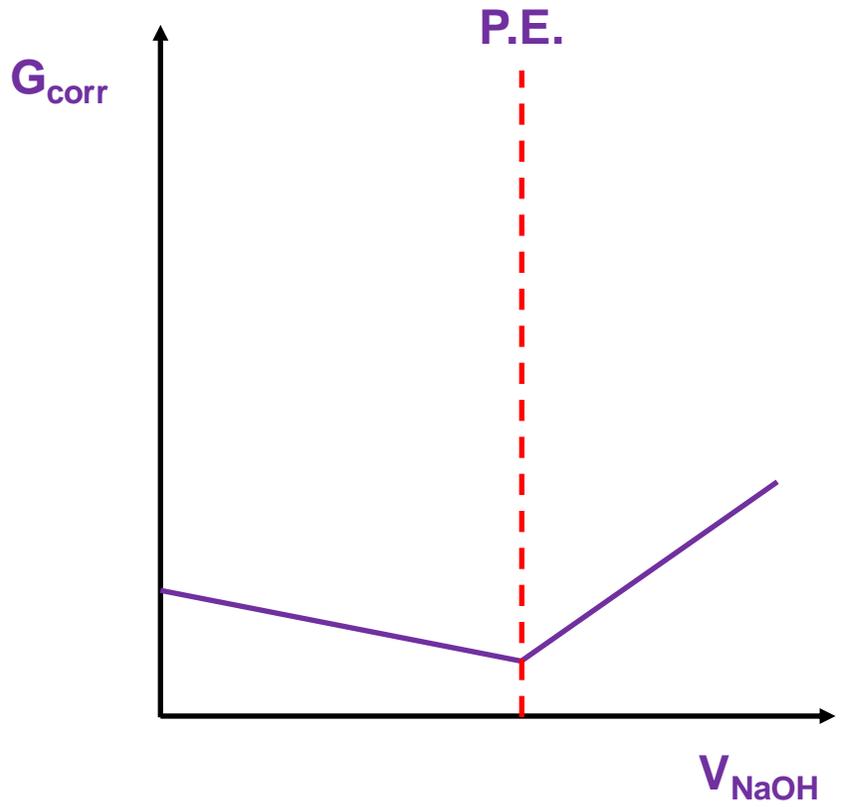
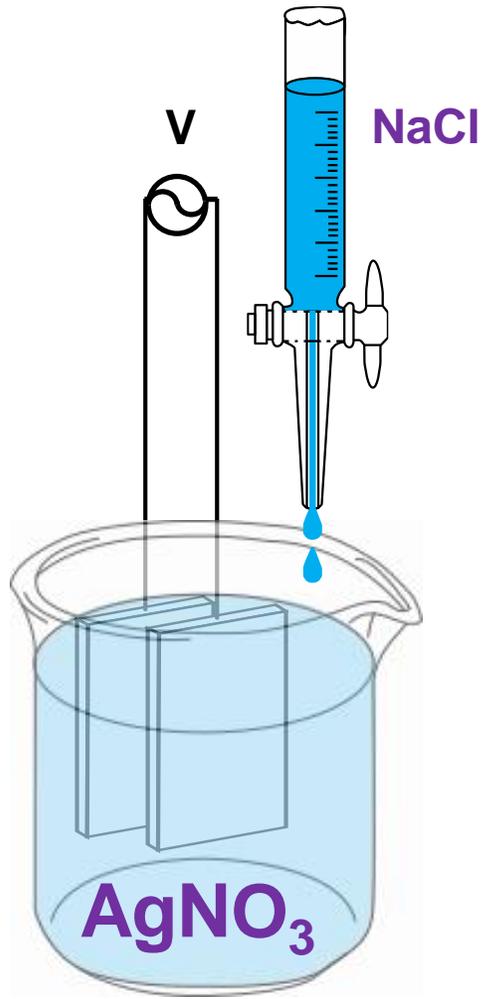
Ag <sup>+</sup>	61.9
K <sup>+</sup>	73.5
Cl <sup>-</sup>	76.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.4



# A curva de titulação condutométrica - Titulação de precipitação

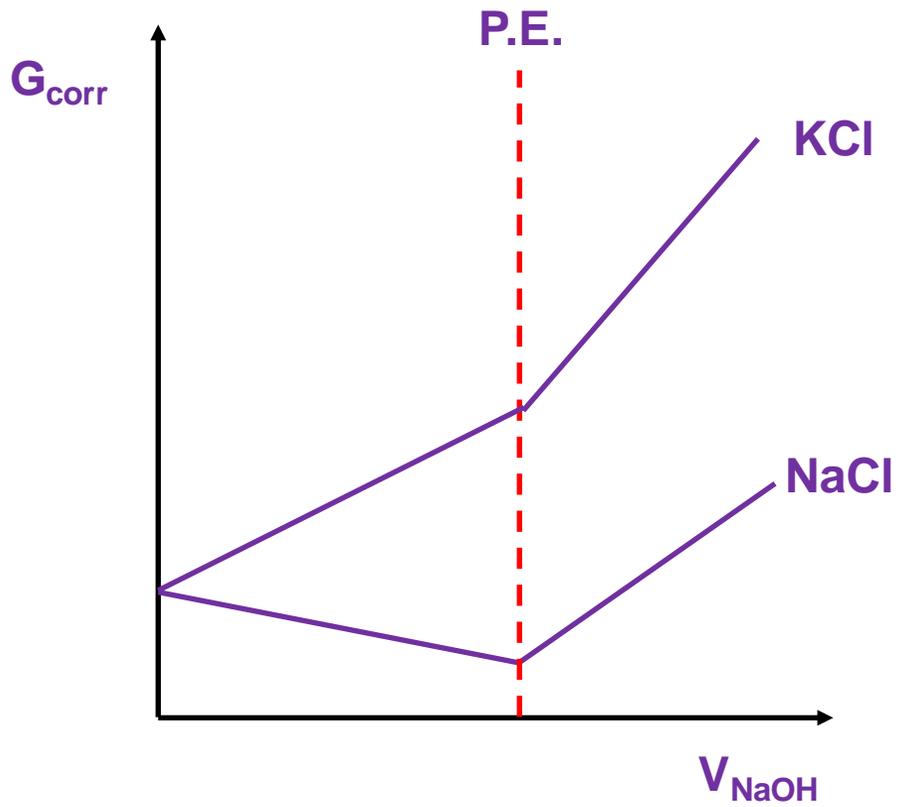
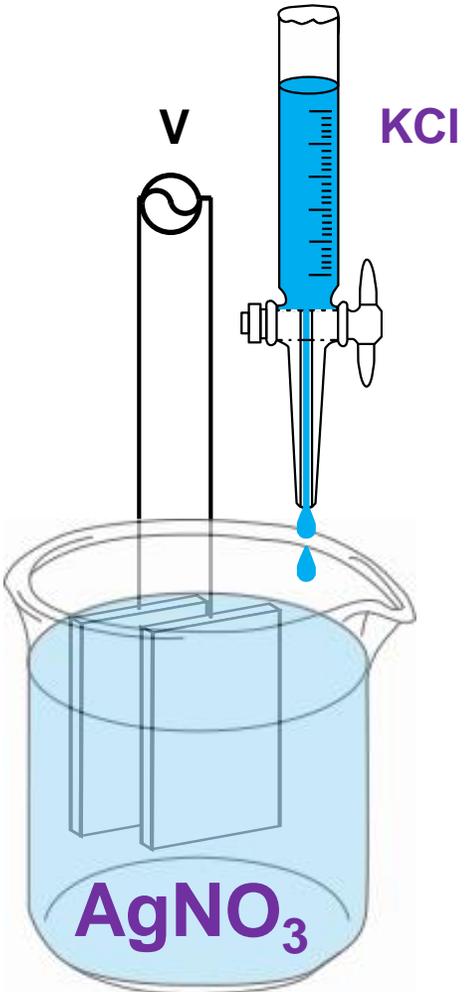


Ag <sup>+</sup>	61.9
Na <sup>+</sup>	50.1
Cl <sup>-</sup>	76.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.4

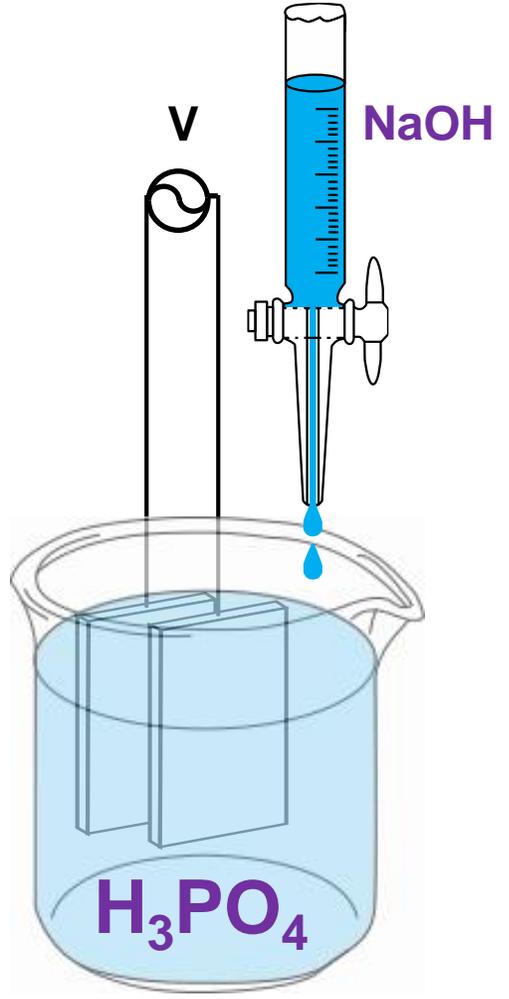
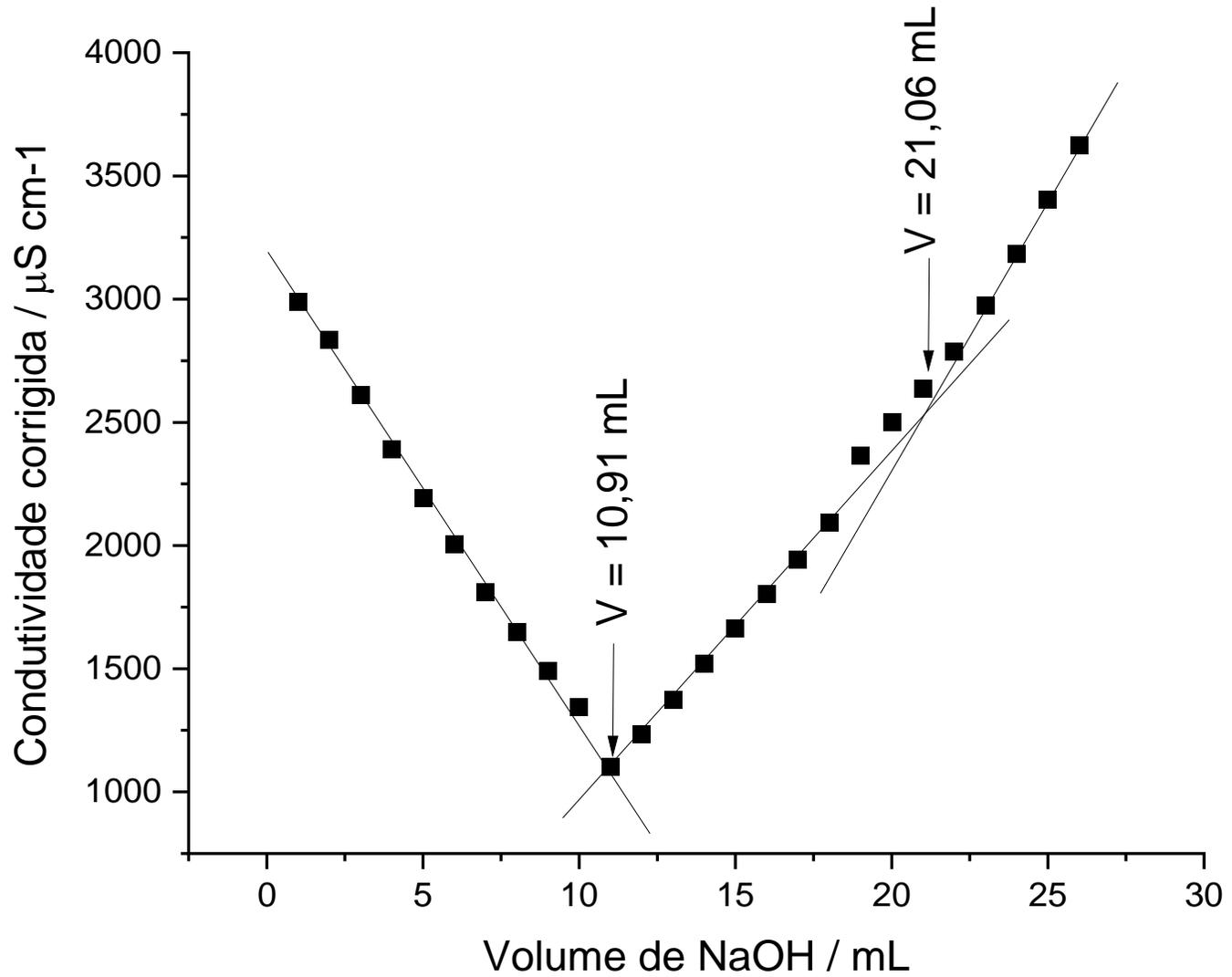


# A curva de titulação condutométrica - Titulação de precipitação

A curva de titulação com NaCl apresenta uma maior mudança no coeficiente angular das retas, sendo assim é mais fácil de identificar o P.E.



# A curva de titulação condutométrica – ácido poliprótico



# A curva de titulação condutométrica – ácido poliprótico

