

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

Condutometria

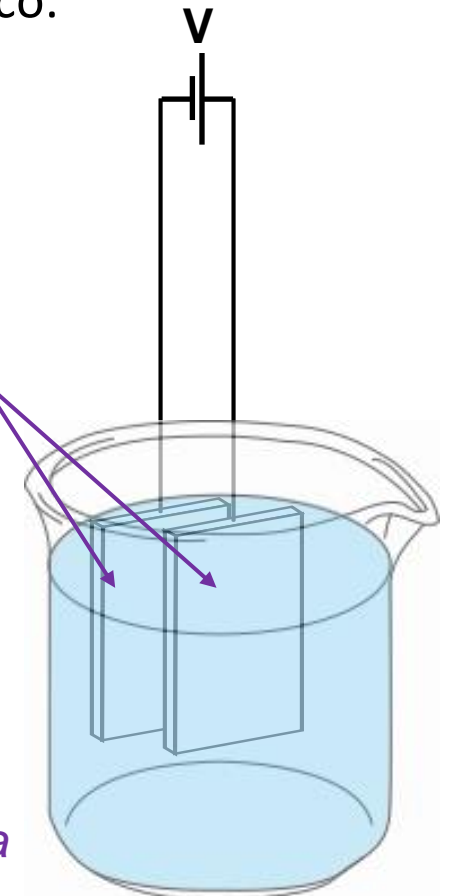
Técnica analítica que usa a medida de condutividade elétrica de soluções para inferir informações sobre a composição química de um sistema

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

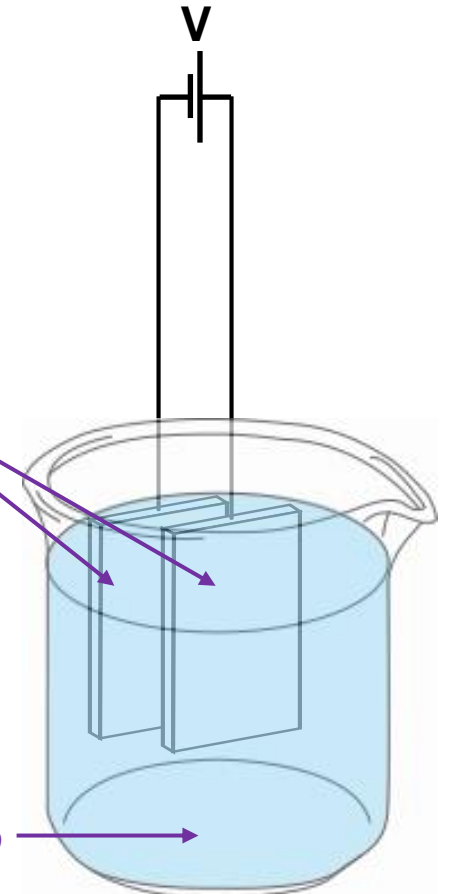
Os transportadores de carga são elétrons móveis no material. Ex. Metais, ligas metálicas, óxidos metálicos, alótropos de carbono (Grafite, Grafeno, Carbon Black, diamante dopado com boro).

Condutores eletrolíticos

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

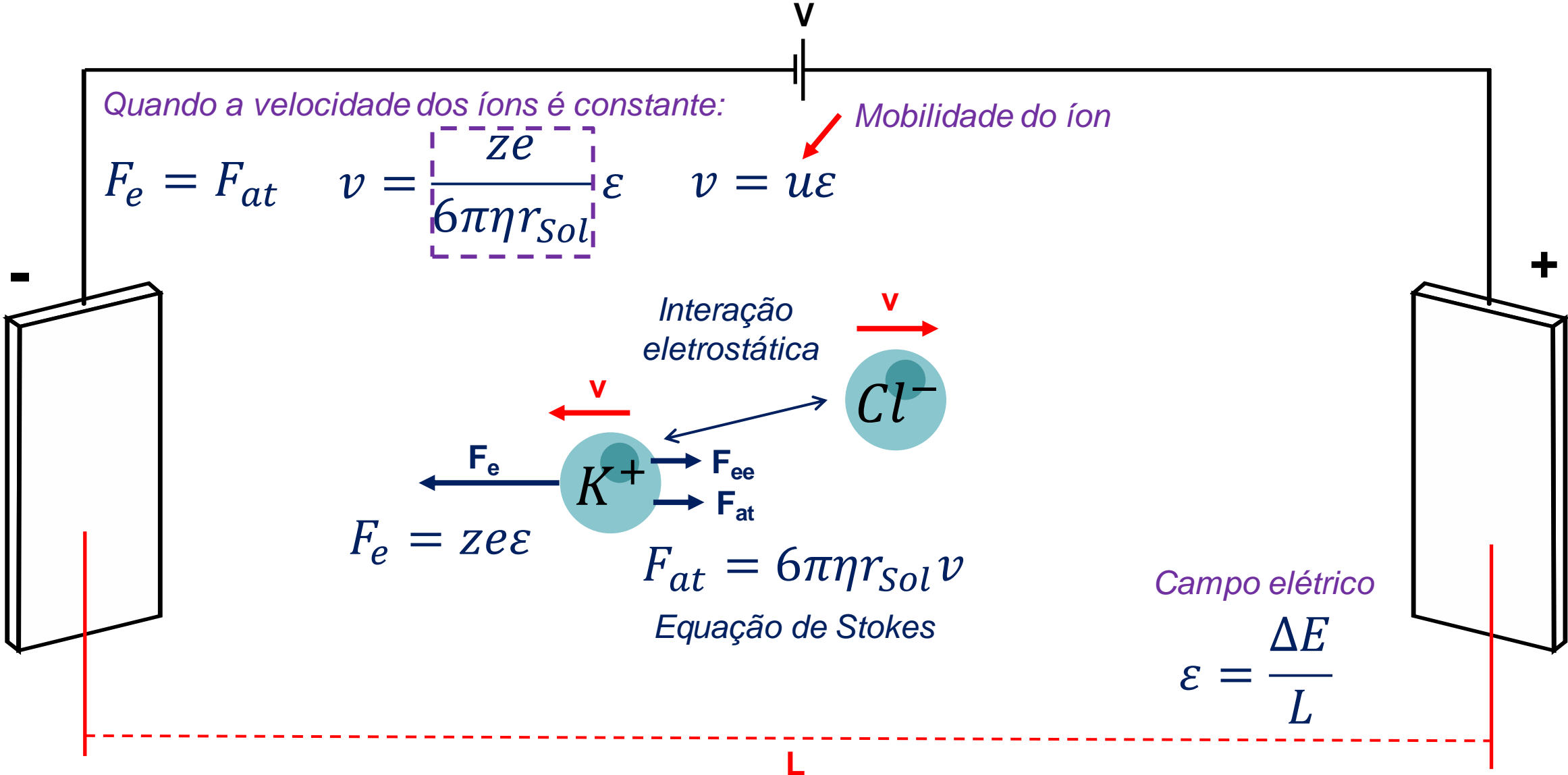
Condutores eletrônicos

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

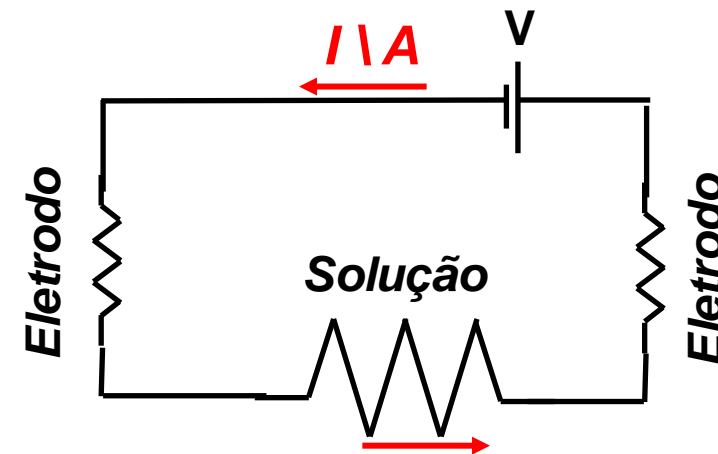
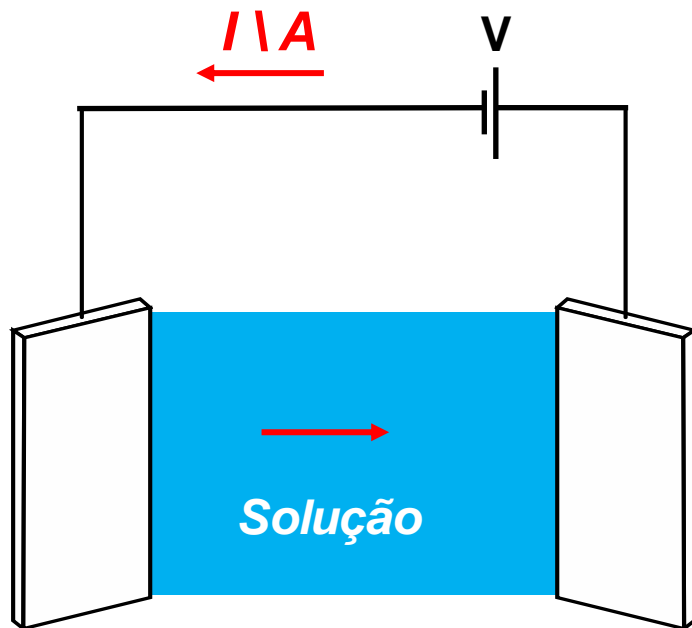
*Lembrar que corrente elétrica é a quantidade de carga transportada no tempo (A = C/s). Maior velocidade, maior corrente. Em um campo elétrico de valor fixo isso significa menor resistência.

Resistência dos diferentes condutores

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

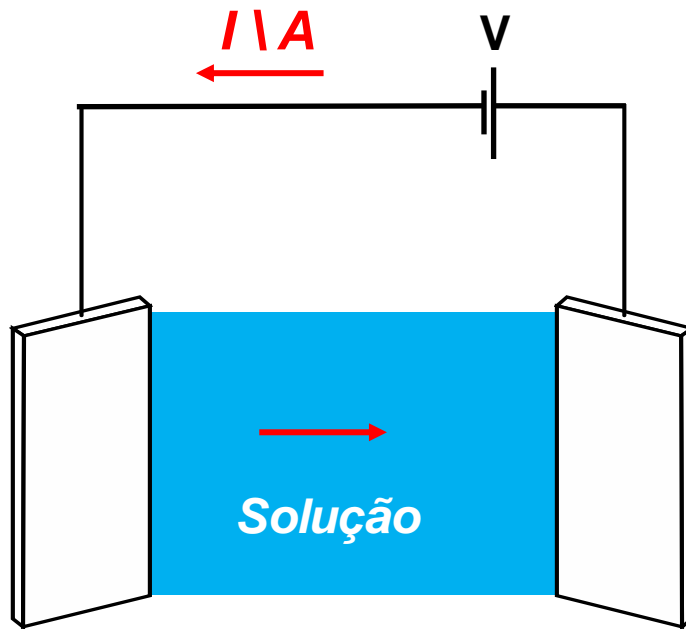
A resistência da prata metálica é cerca de 10^9 vezes menor do que a resistência de uma solução aquosa de nitrato de prata

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.



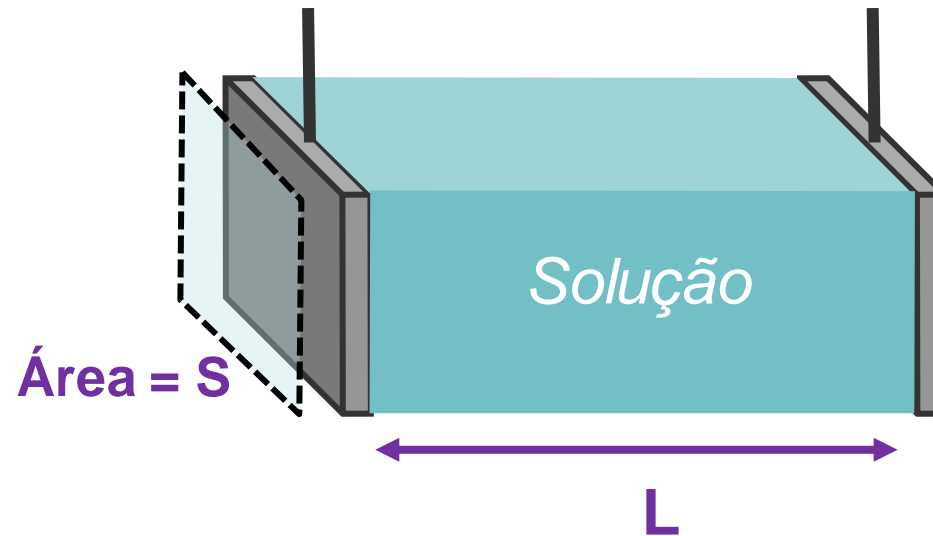
Lei de Ohm

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

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.

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



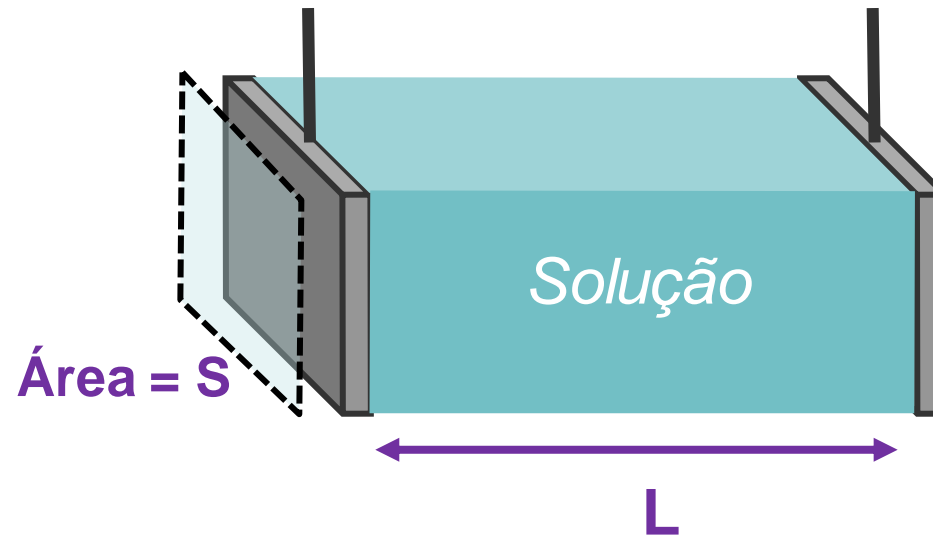
A constante de proporcionalidade entre a geometria da cela de medida e a resistência da solução (ρ), é a **resistência específica, ou resistividade**, da solução eletrolítica.

Resistividade - ρ

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

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

ρ 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 (Ω^{-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 (ρ) ou de condutividade (κ).

Condutividade - κ

O inverso da resistividade (ρ) é a **condutividade** (κ) ou **condutividade específica** do condutor eletrolítico. A sua unidade é S cm⁻¹ (Ohm⁻¹ cm⁻¹)

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

Análogo a resistividade, a **condutividade** (κ) também depende da composição da solução eletrolítica.

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

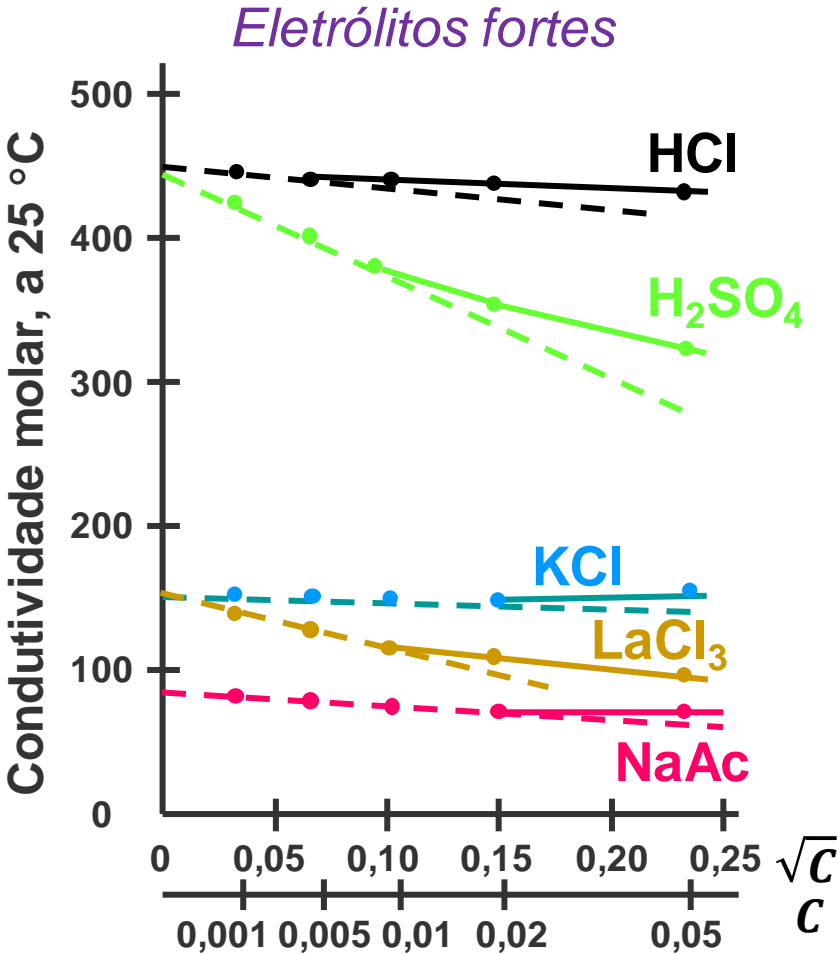
$$\kappa \propto \text{Concentração}$$

Condutividade molar - Λ_m

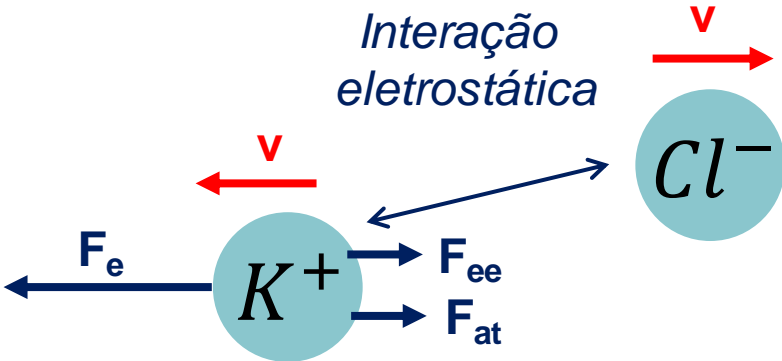
É a condutividade de uma solução contendo um mol de uma dada espécie em solução. É o valor da condutividade normalizado pela concentração.

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

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

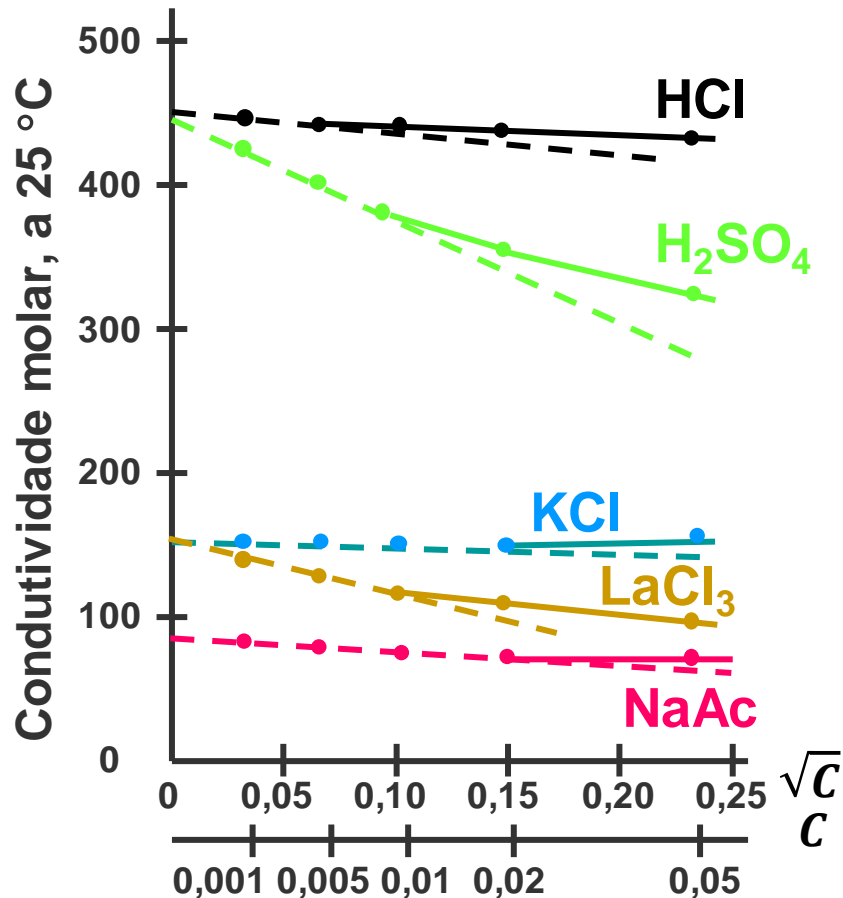


Qual a razão dos valores de condutividade molar não ser constante?



Condutividade molar a diluição infinita - Λ_{∞}

O valor limite da condutividade molar, quando a concentração tende a zero, chama-se condutividade molar a diluição infinita (ou concentração zero), Λ_0 ou Λ_{∞} . 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.

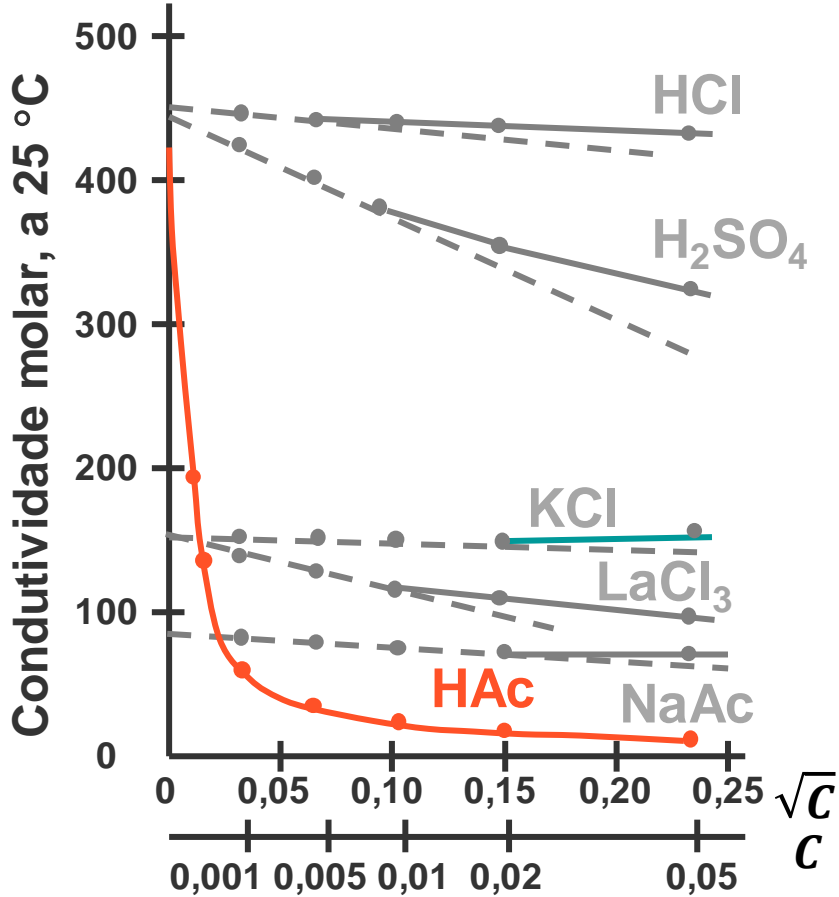
$$\Lambda_m = \Lambda_{\infty} - k\sqrt{C}$$

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



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

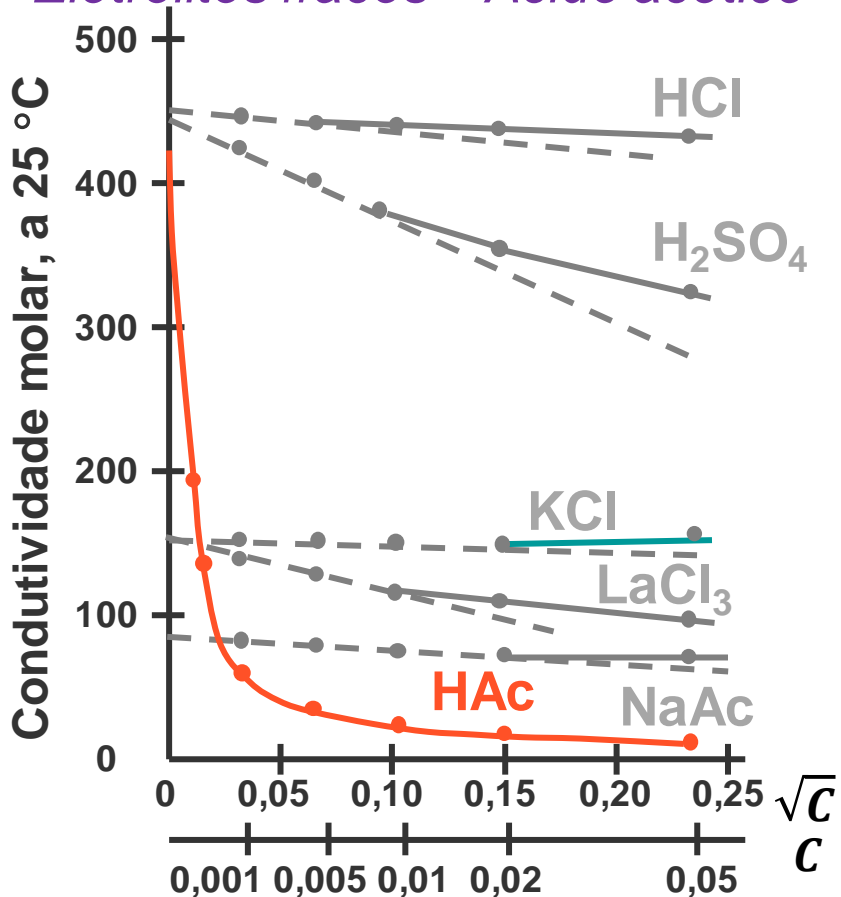
$C_{HAc} = 1 \text{ mM} - [Ac^-] = 0.12 \text{ mM}$
 $C_{HAc} = 0.1 \text{ mM} - [Ac^-] = 0.039 \text{ mM}$

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 (α).

Eletrólitos fracos – Ácido acético



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

$C_{HAc} = 1 \text{ mM} - [Ac^-] = 0.12 \text{ mM} - \alpha = 0.12$
 $C_{HAc} = 0.1 \text{ mM} - [Ac^-] = 0.039 \text{ mM} - \alpha = 0.39$

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

$$\Lambda_{\infty} = \frac{C_{HAc}}{C_{HAc}}$$

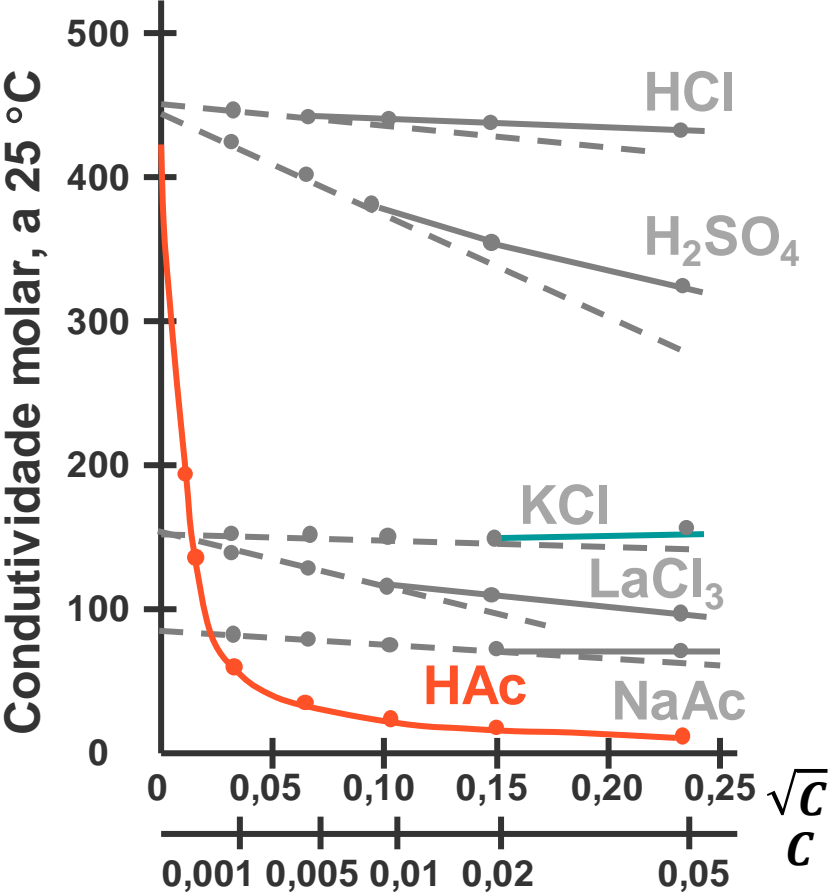
$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{\infty}}$$

Condutividade molar a diluição infinita - Λ_{∞}

A condutividade depende da quantidade de íons transportadores de carga.

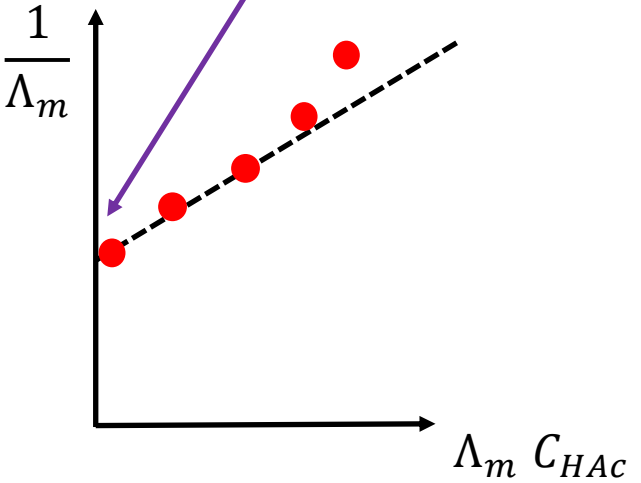
A condutividade molar é a razão entre o número de transportadores de carga e a concentração analítica da espécie. Para eletrólitos fracos isso é descrito pelo grau de dissociação (α).

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 - λ_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⁻¹)

Condutividade molar iônica a diluição infinita - λ_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 ₃	144,96	23,41
NaNO ₃	121,55	
KI	150,32	23,41
NaI	126,91	
KCl	149,36	4,90
KNO ₃	144,96	
NaCl	126,45	
NaNO ₃	121,55	4,90

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

Condutividade molar iônica a diluição infinita - λ_0

a 25 °C (cm² Ω⁻¹ mol⁻¹)

CÁTION	λ_0^+	ÂNION	λ_0^-
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,0
Li ⁺	38,7	F ⁻	55,0
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,3
K ⁺	73,5	Br ⁻	78,4
NH ₄ ⁺	73,4	I ⁻	76,8
Ag ⁺	61,9	NO ₃ ⁻	71,4
Mg ²⁺	106,2	IO ₃ ⁻	55,0
Ca ²⁺	119	ClO ₄ ⁻	68,0
Sr ²⁺	118,8	HCO ₃ ⁻	44,5
Ba ²⁺	128	HCOO ⁻	55,0
Fe ²⁺	108	CH ₃ COO ⁻	40,9
Co ²⁺	110	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,4
Cu ²⁺	108	CO ₃ ²⁻	140
Zn ²⁺	106	SO ₄ ²⁻	159,6
Hg ²⁺	106	C ₂ O ₄ ²⁻	140
Pb ²⁺	146	CrO ₄ ²⁻	164
Fe ³⁺	204	PO ₄ ³⁻	240
La ³⁺	208,8	Fe(CN) ₆ ³⁻	303
Ce ³⁺	210	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	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

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

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

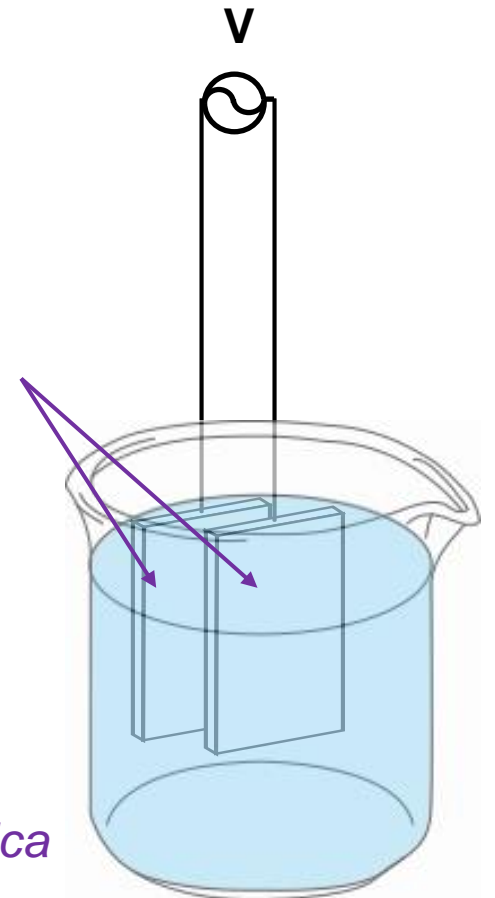
Medida de condutância de uma solução eletrolítica

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

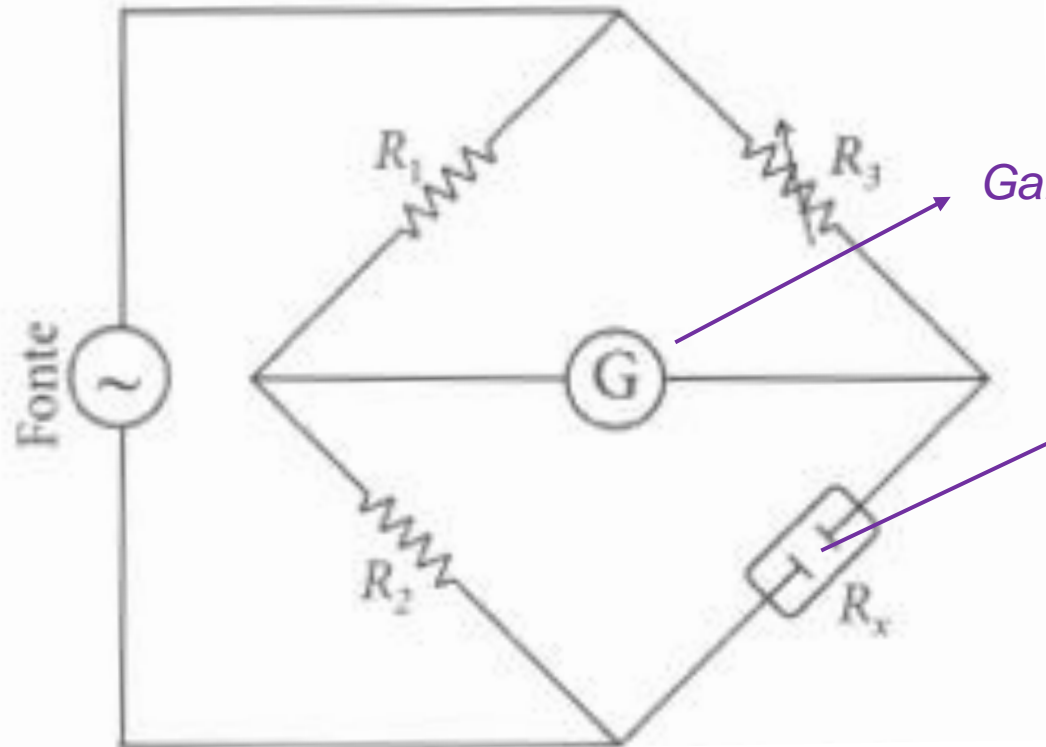


Medida de condutância de uma solução eletrolítica

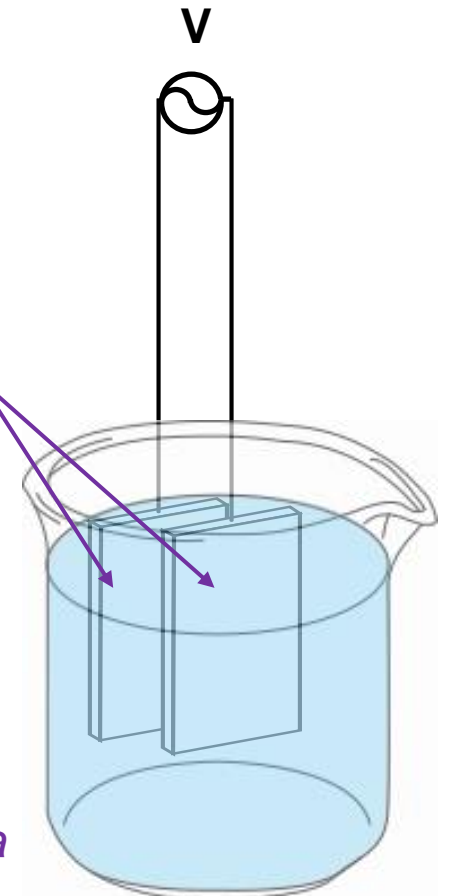
As medidas de condutância são realizadas utilizando uma ponte de Wheatstone ou uma ponte de Kohlrausch. Possibilitam medidas extremamente precisas de resistência.

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

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

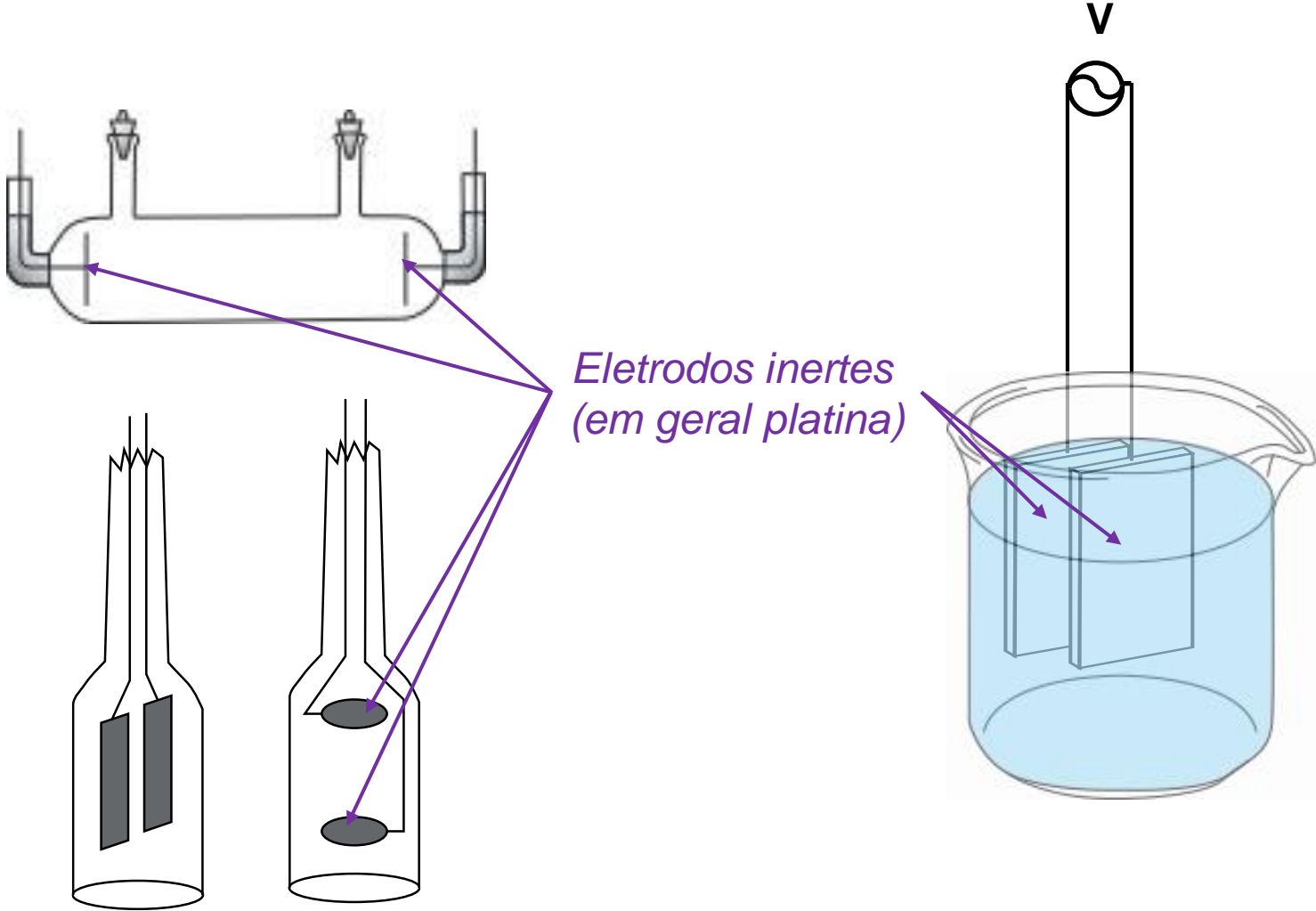


Eletrodos inertes (em geral platina)



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**.

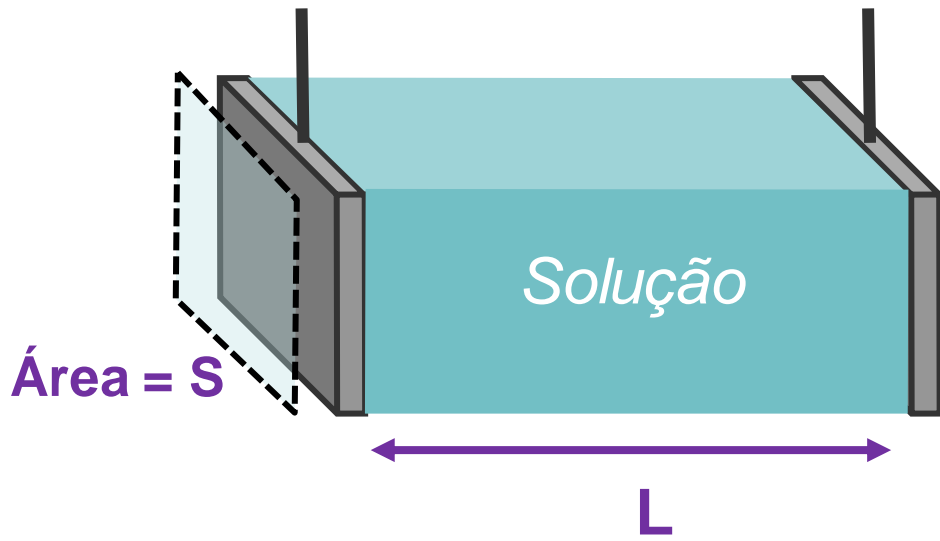
A resistência das soluções eletrolíticas diminui com o aumento da temperatura; como a condutância é o inverso da resistência, ela aumenta com o aumento da temperatura.

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

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	κ , $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
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 Θ is circled. The numerator κ 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).

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

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

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

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

Se a amostra é diluída:

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

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

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⁻¹ cm² mol⁻¹

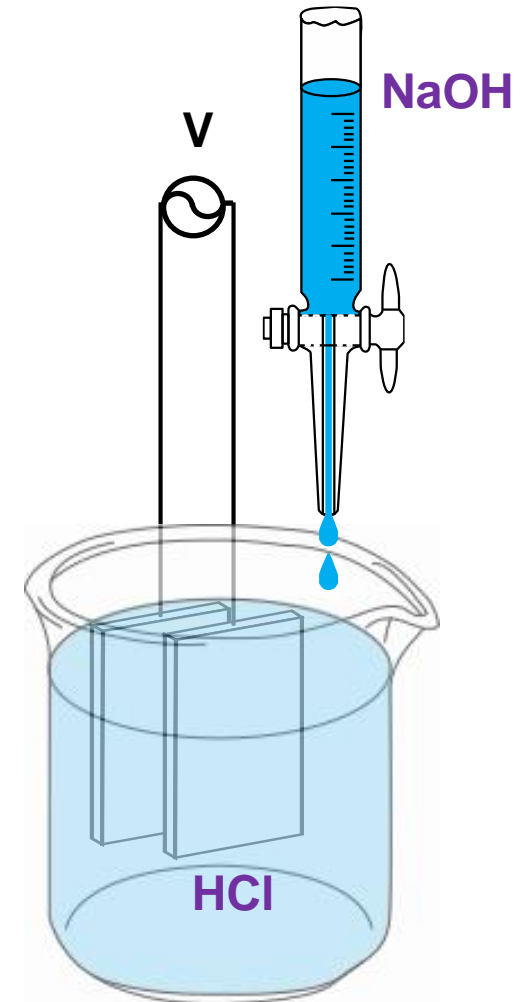
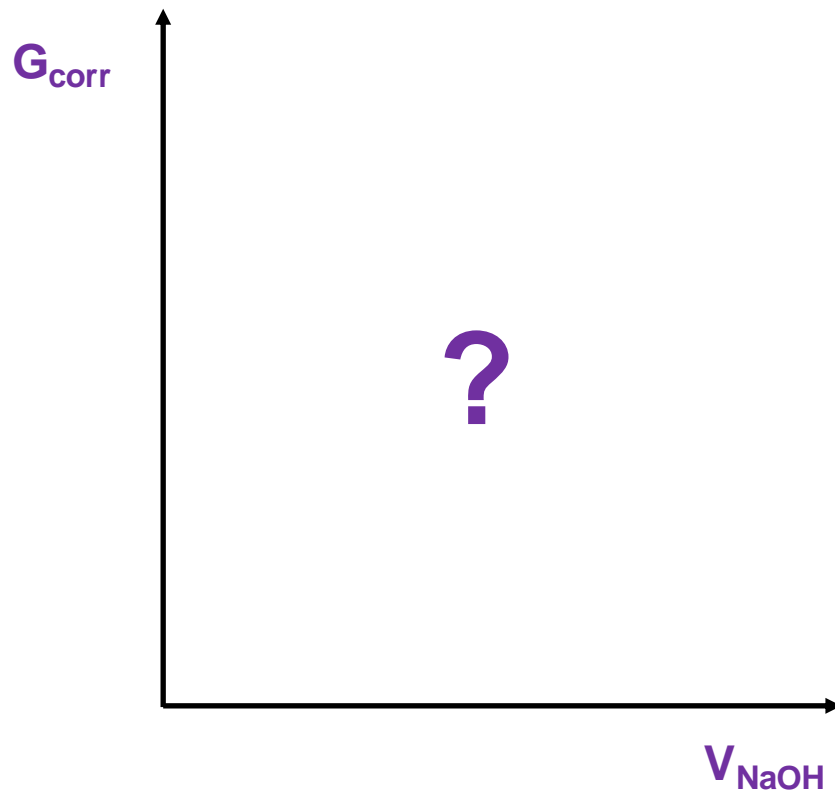
	λ_0
H ⁺	349.8
OH ⁻	198.0

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}).

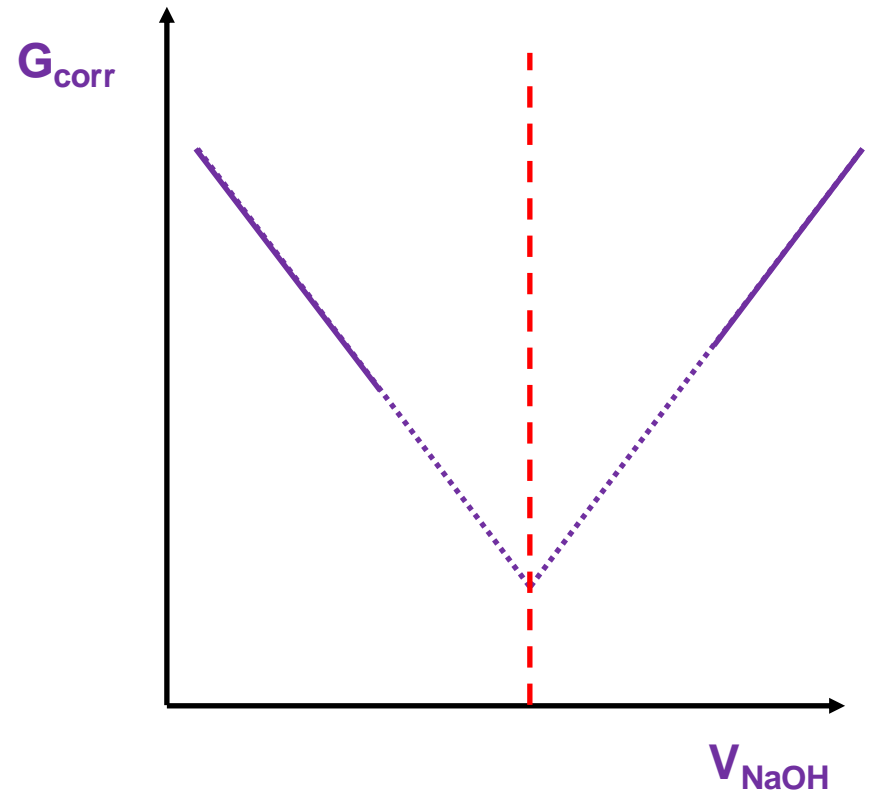
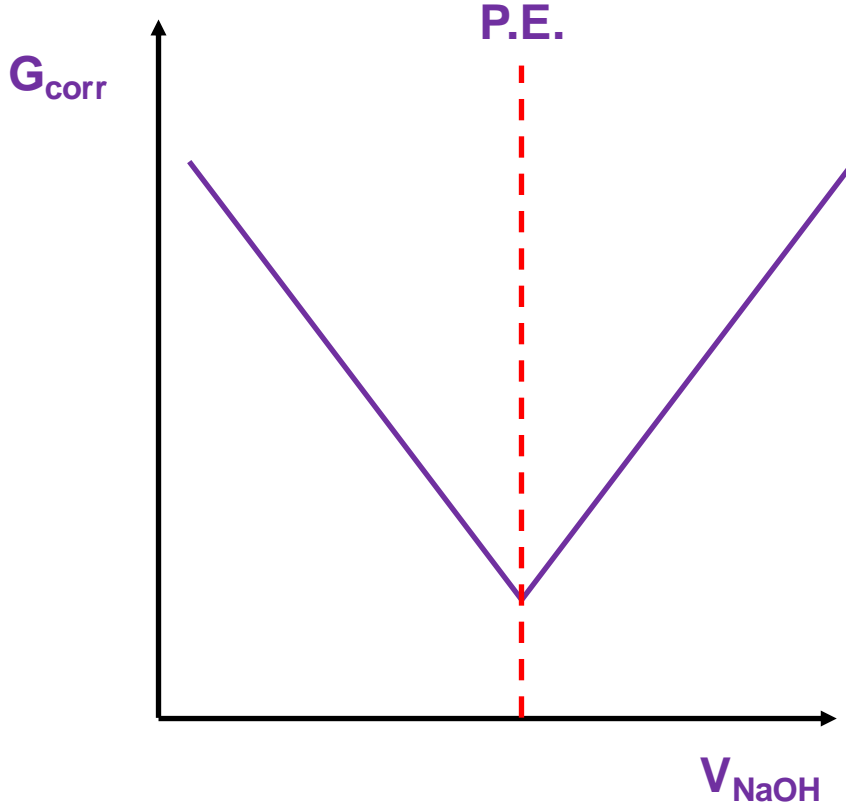
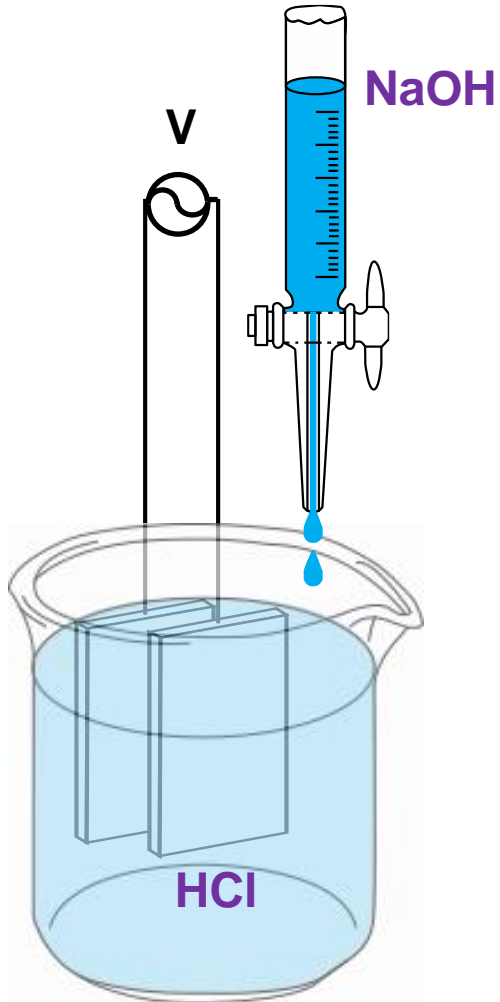
O efeito da diluição só pode ser ignorado nas titulações condutométricas, se a solução titulante for cem vezes mais concentrada que a titulada.

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

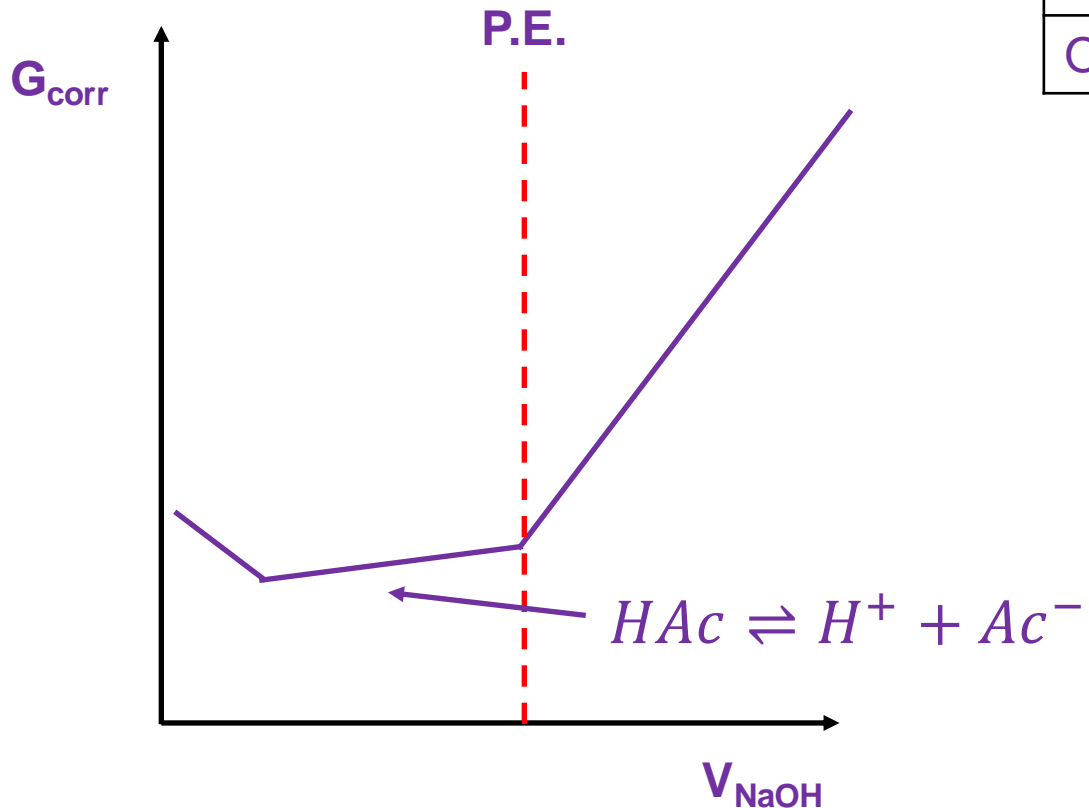
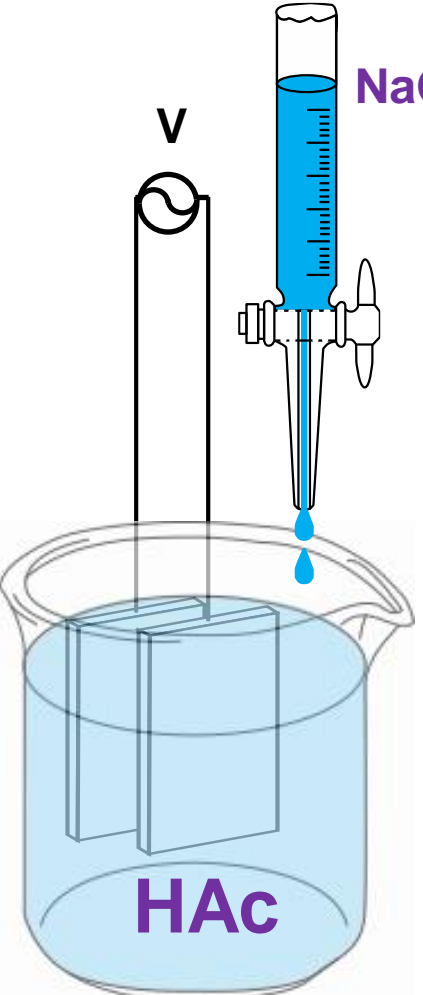
CÁTION	λ_0^+	ÂNION	λ_0^-
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,0
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,3



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

A curva de titulação condutométrica - Titulação ácido/base

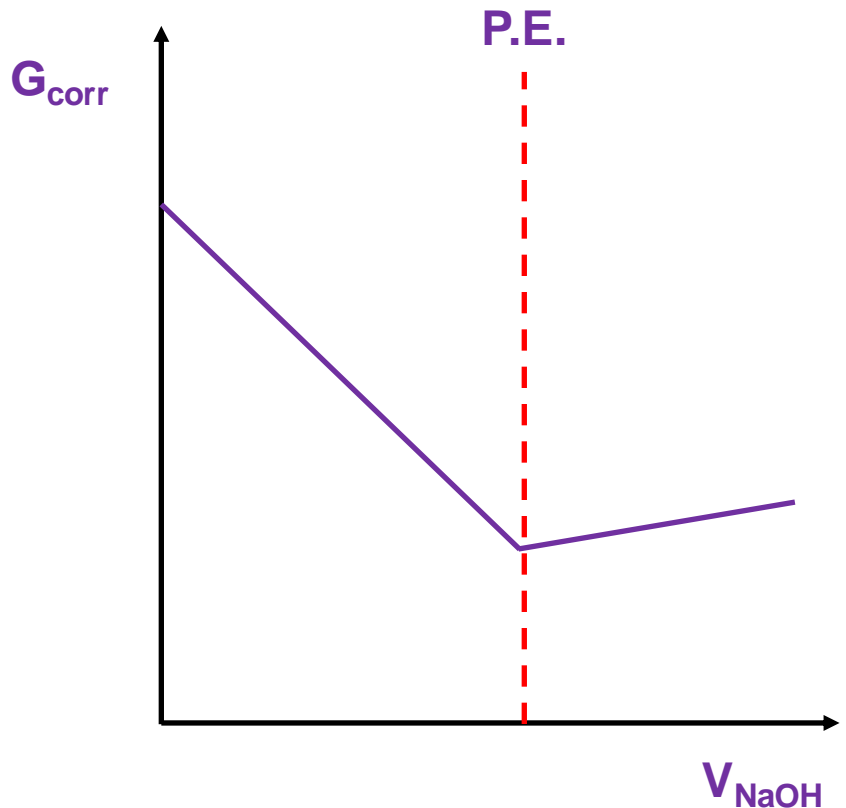
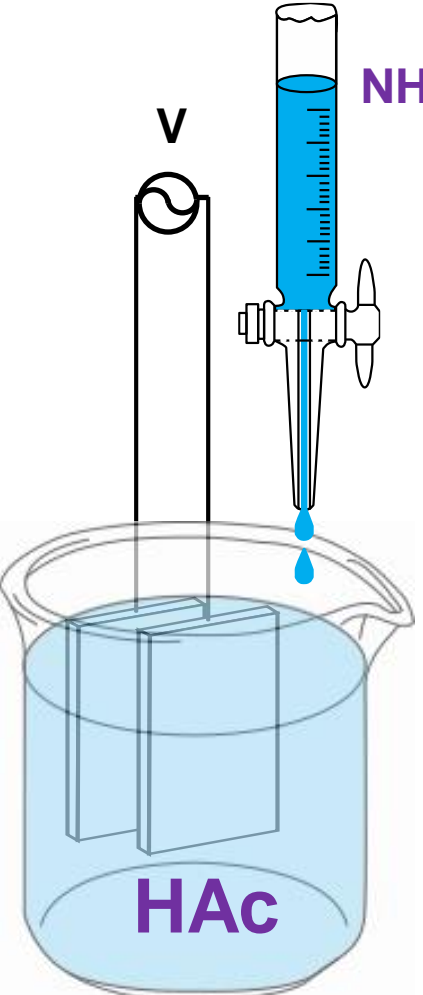
Na titulação de um **ácido fraco com uma base forte**, a condutividade inicial é mais baixa pois o ácido é pouco ionizável. A formação de um tampão antes do ponto de equivalência estabiliza a concentração de prótons nessa região.



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

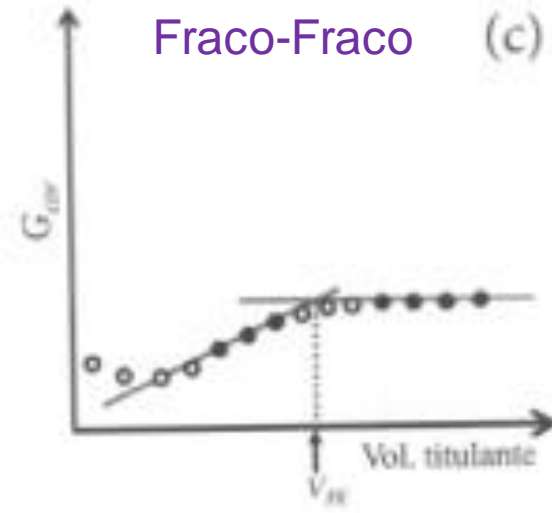
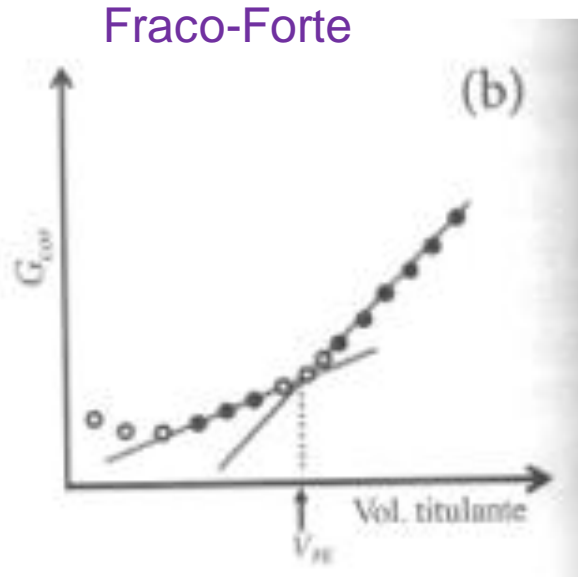
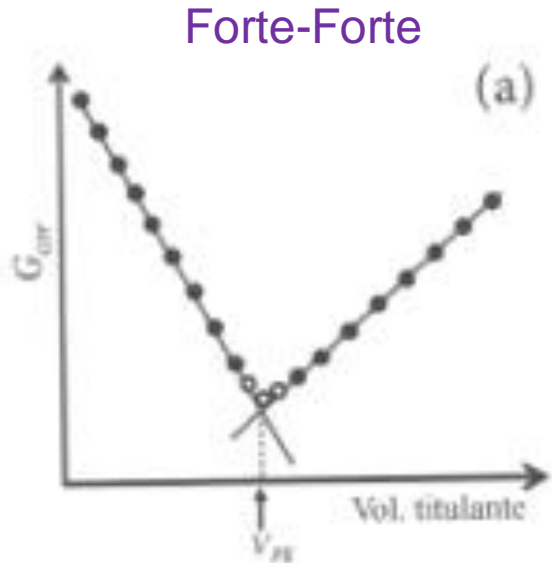
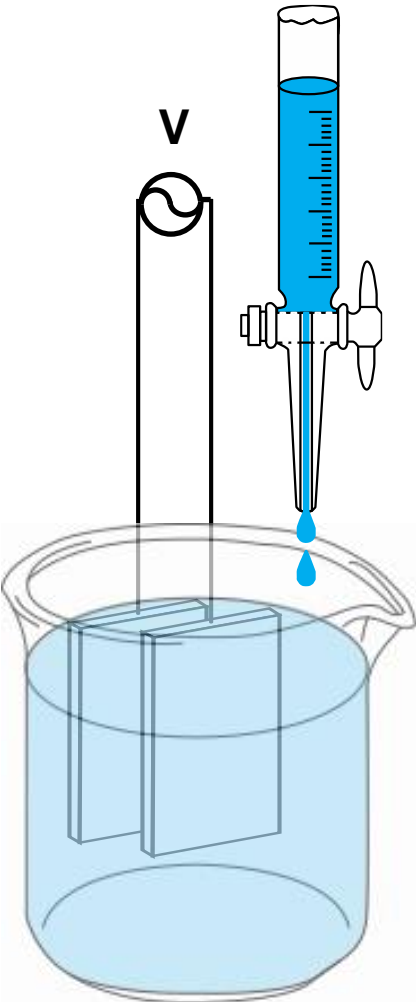
A curva de titulação condutométrica - Titulação ácido/base

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

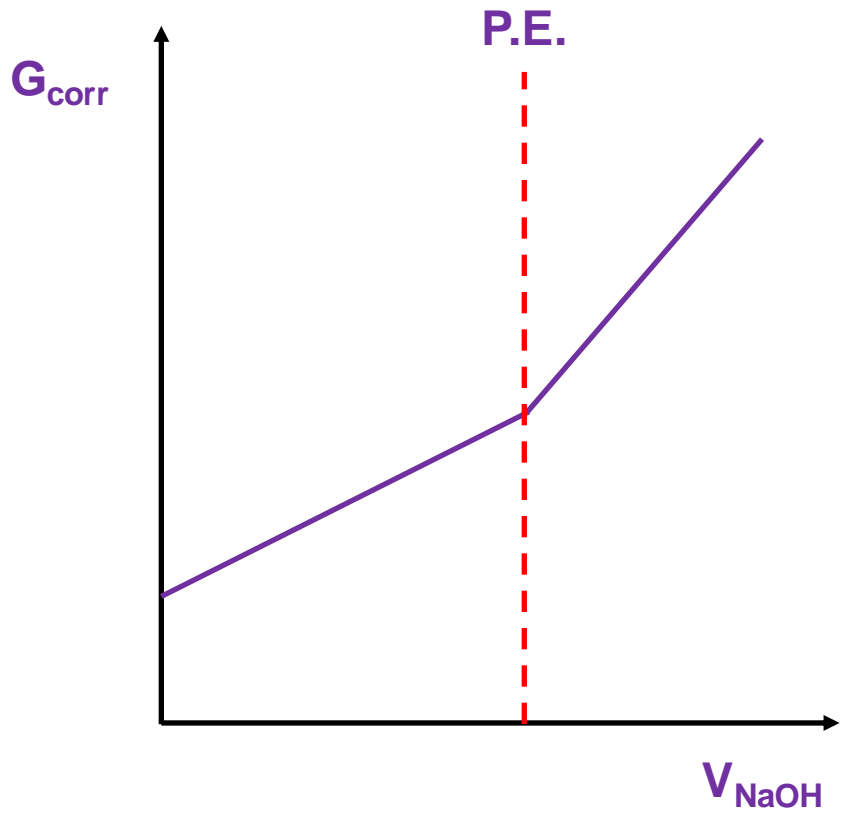
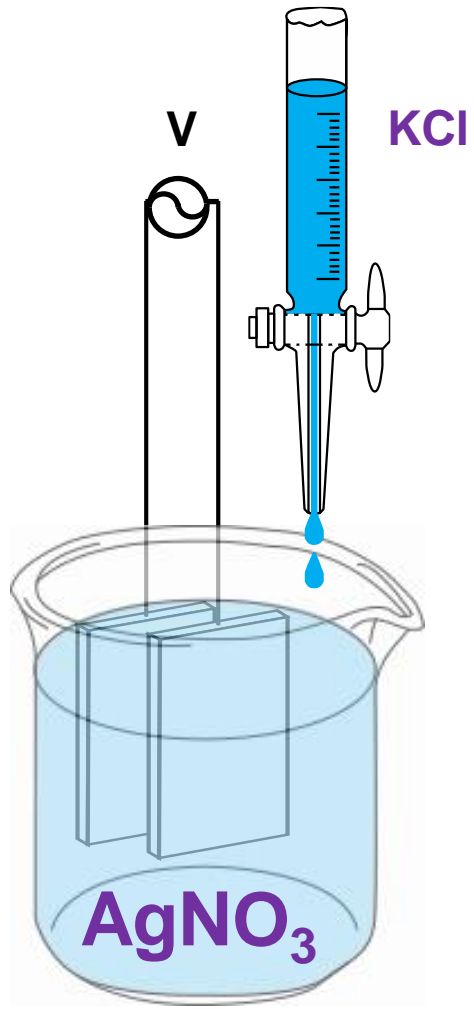
A curva de titulação condutométrica - Titulação ácido/base



A curva de titulação condutométrica - Titulação de precipitação



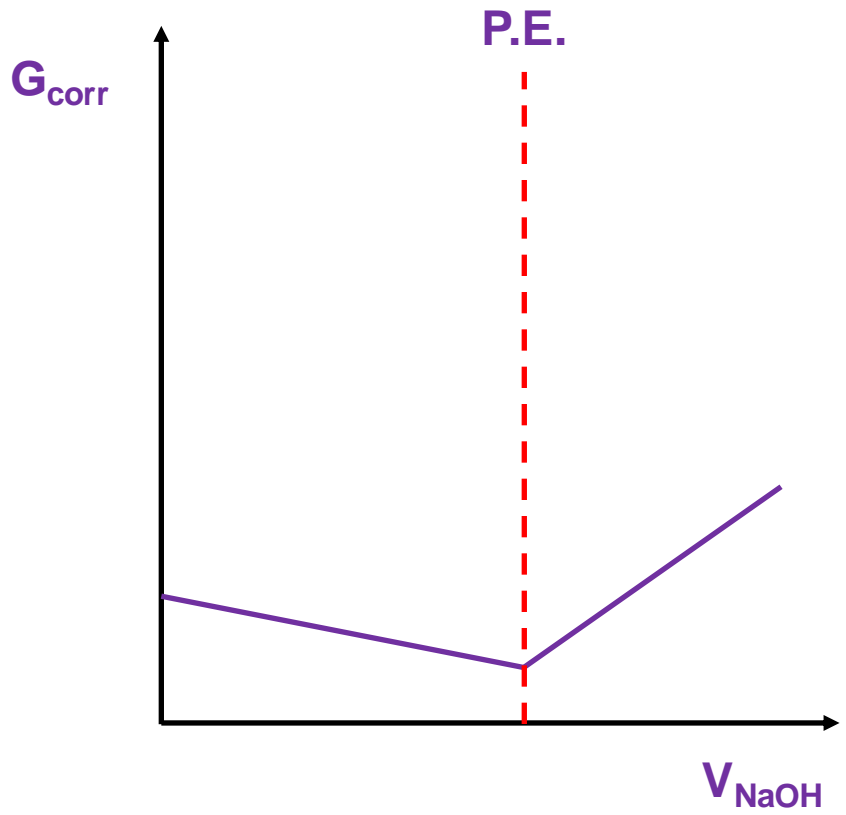
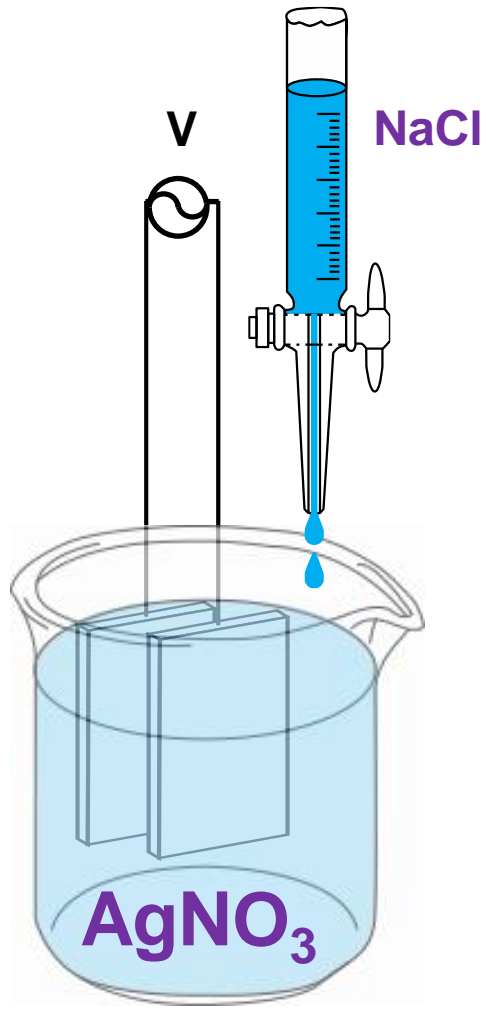
Ag ⁺	61.9
K ⁺	73.5
Cl ⁻	76.3
NO ₃ ⁻	71.4



A curva de titulação condutométrica - Titulação de precipitação

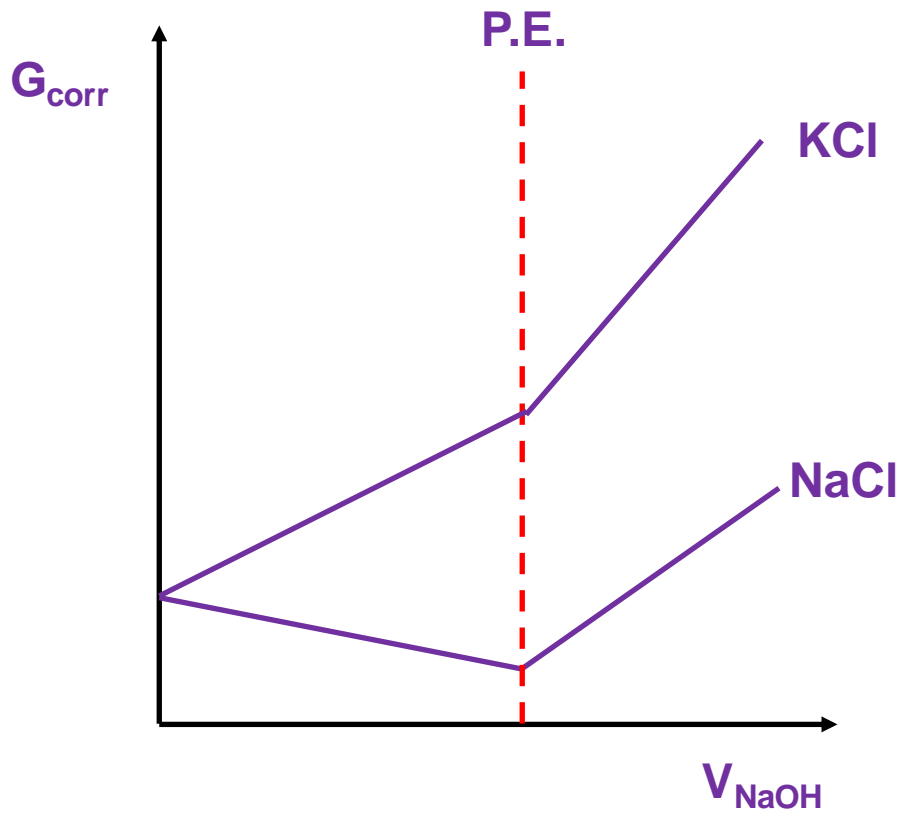
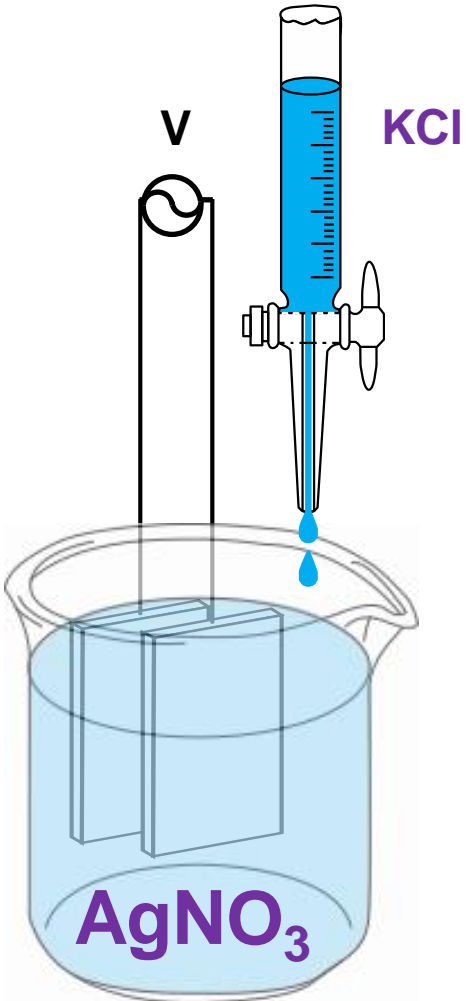


Ag ⁺	61.9
Na ⁺	50.1
Cl ⁻	76.3
NO ₃ ⁻	71.4

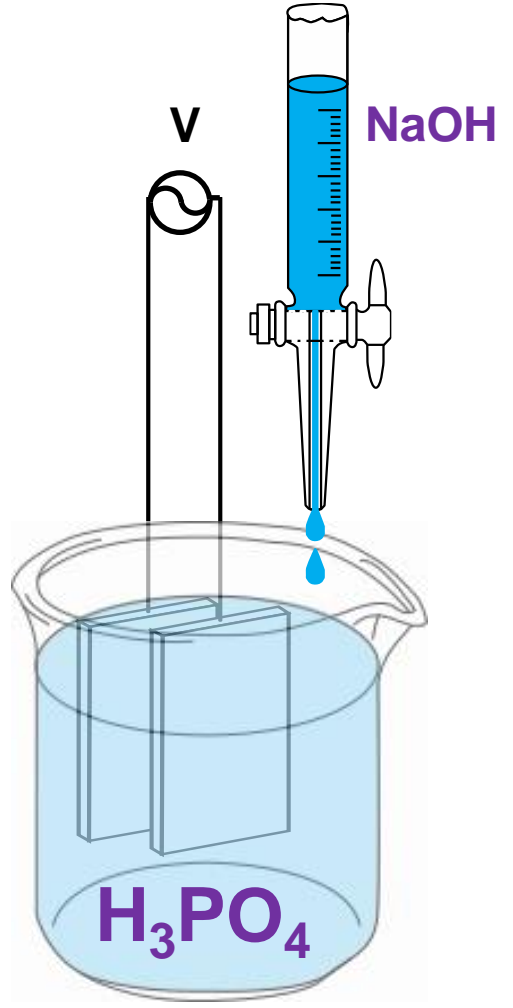
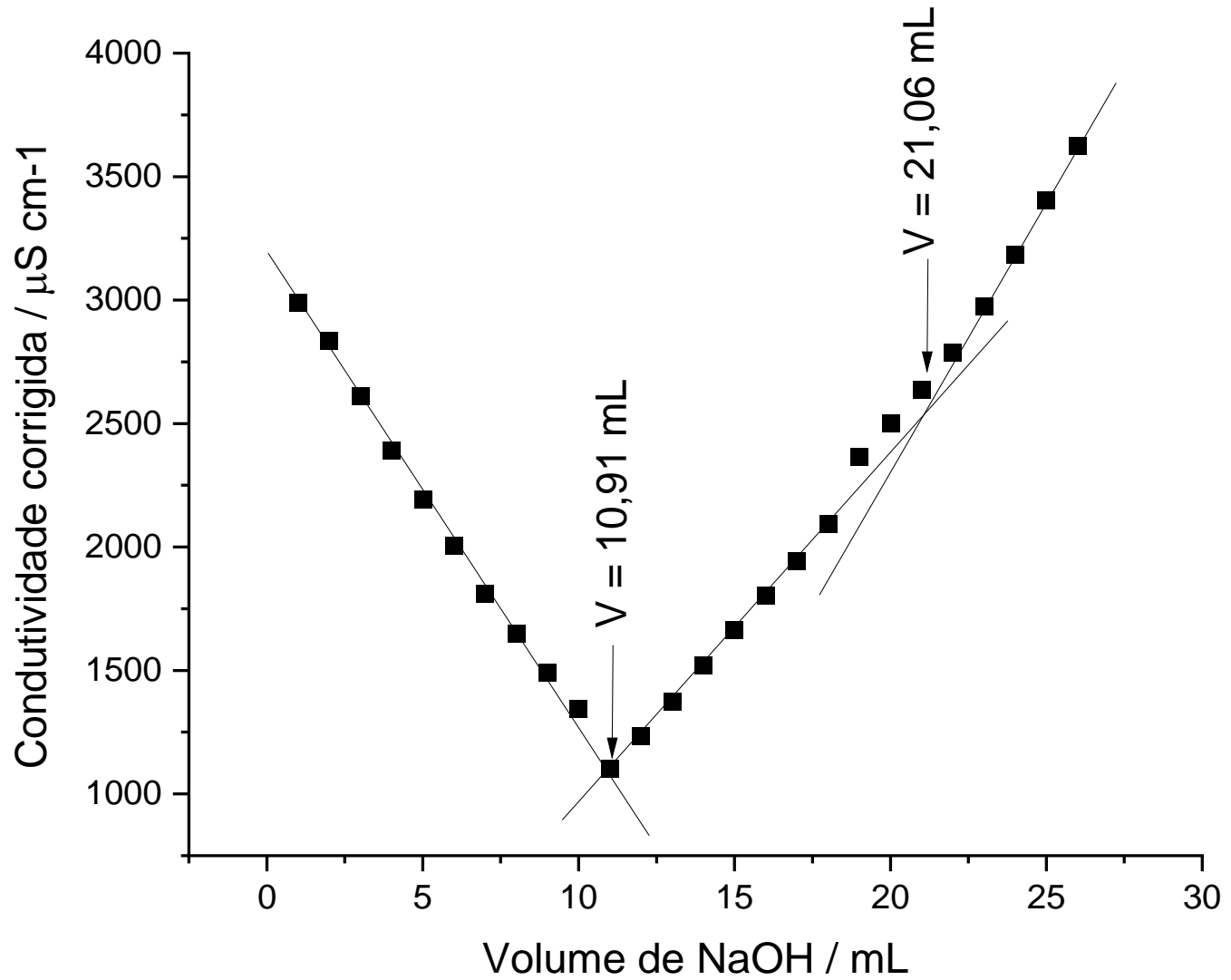


A curva de titulação condutométrica - Titulação de precipitação

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

