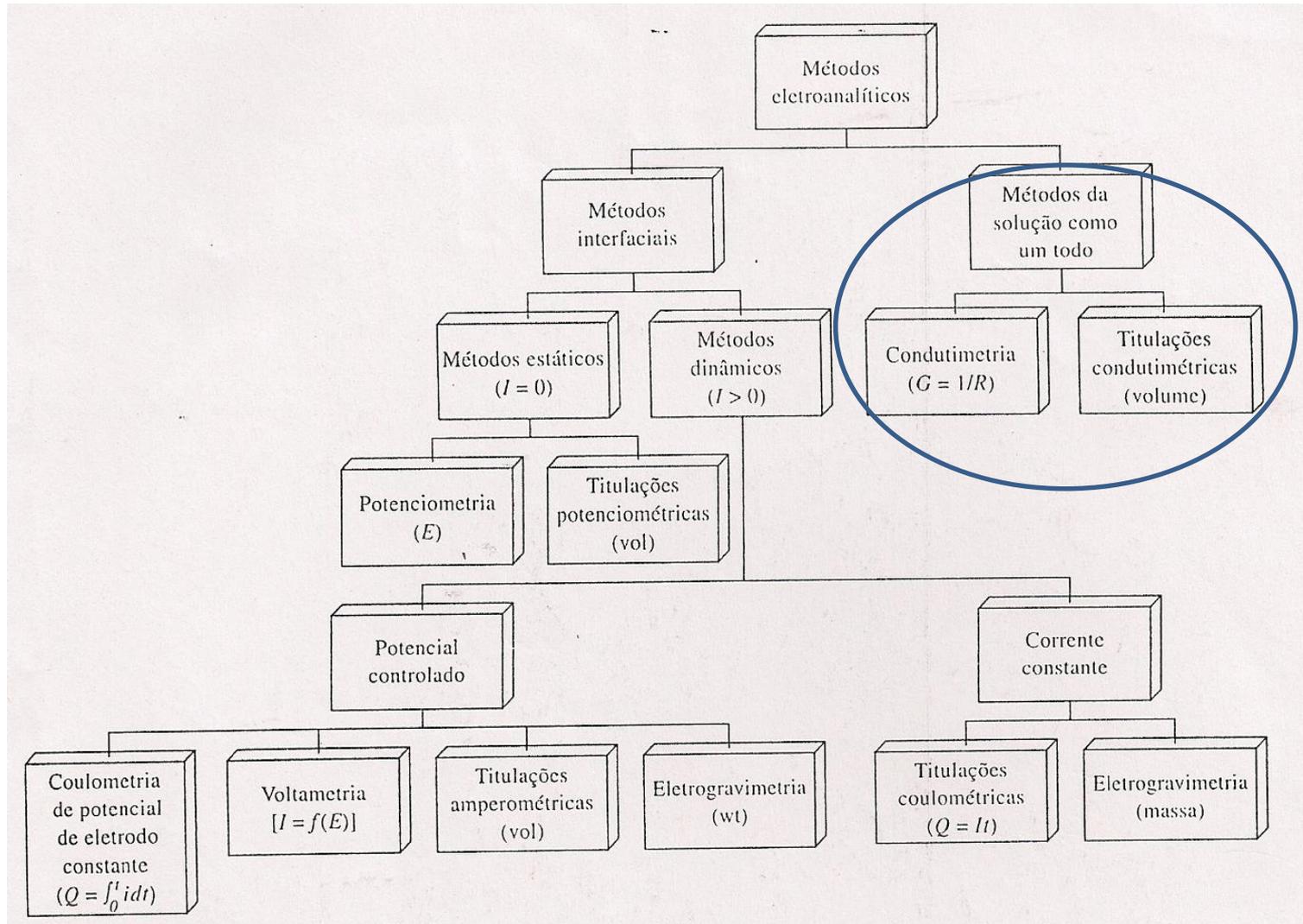


CONDUTOMETRIA

TIPOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS



CONDUTOMETRIA

- ✓ Baseia-se em medições de condutância das soluções iônicas (seio da solução).
- ✓ A condução de **eletricidade** através das soluções iônicas é devida à **migração de íons positivos e negativos** com **aplicação de um campo eletrostático**.
- ✓ A **condutância da solução iônica** depende do **número de íons positivos e negativos**, bem como das **cargas** e das **mobilidades dos íons**.
- ✓ 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**.
- ✓ A análise condutométrica 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.

TIPOS DE CONDUTORES

1. Condutores de primeira classe (ou eletrônicos) – metais, ligas metálicas, semicondutores. Nestes casos a condução de corrente elétrica é feita por elétrons, não envolvendo transporte de matéria durante o processo de condução de corrente e sem alteração das propriedades químicas do condutor.

2. Condutores de segunda classe (ou eletrolíticos) – soluções iônicas. Nestes casos a condução de eletricidade se dá às custas do movimento de íons em solução, ou seja, com transporte de matéria.

Em análise condutométrica só tem interesse na condutância dos condutores de segunda classe.

RESISTÊNCIA DOS CONDUTORES

- A resistência em condutores metálicos depende da natureza e dimensões do condutor.

Resistência: $R = \rho(l/A)$ (Ω , ohm) (2ª. lei de Ohm)

Condutância: $G = 1/R = A/\rho l = \kappa A/l$ ($\Omega^{-1} = S$)

Resistividade (resistência específica): ρ (Ωcm^{-1})

Condutividade (condutância específica) : $\kappa = 1/\rho$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

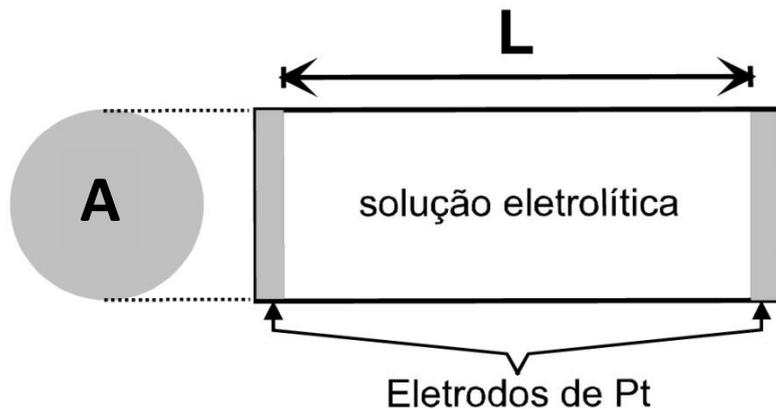
- A resistência de uma solução iônica também segue os mesmos princípios.
- A resistência e a condutância variam com a temperatura.

Condução eletrônica (metálica): $\uparrow T \uparrow R$

Condução iônica: $\uparrow T \downarrow R$

A CONDUTÂNCIA COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E DA GEOMETRIA DE CÉLULA

Existe também uma relação entre a resistência da célula e suas dimensões:



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

ρ é a resistividade e corresponde à resistência de uma porção do condutor com 1 cm de comprimento e secção transversal de 1 cm², ou seja, a resistência de 1 cm³ de condutor, seja ele um metal ou uma solução.

A condutância de soluções eletrolíticas é representada pelo inverso da resistência:

$$1/R = \kappa \frac{A}{L} \quad \kappa \text{ é a condutividade}$$

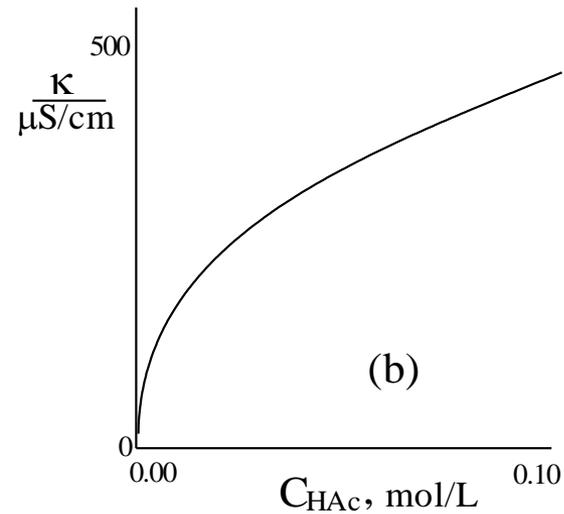
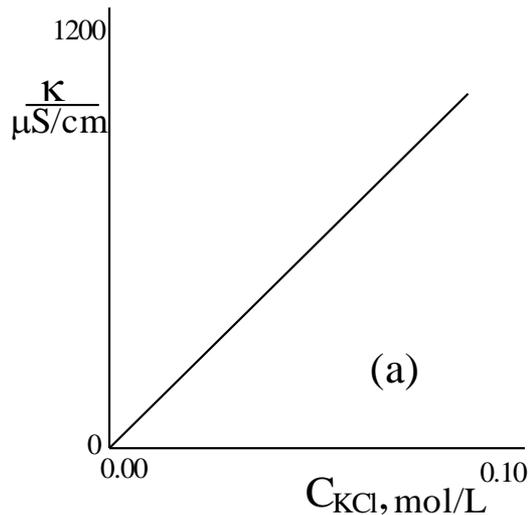
LEI DE KOHLRAUSCH E LEI DE OSTWALD

Medidas de condutância elétrica permitem diferenciar eletrólitos fracos e fortes.

Eletrólitos fortes - lei de Kohlrausch

Eletrólitos fracos - lei de diluição de Ostwald.

Examinando a dependência da condutividade com a concentração é possível determinar a condutividade de eletrólitos a uma diluição infinita e desta forma calcular o grau de dissociação e a constante de dissociação de eletrólitos fracos.



Eletrólito forte \rightarrow aumenta muito com a concentração

Eletrólito fraco \rightarrow aumenta gradualmente com a concentração

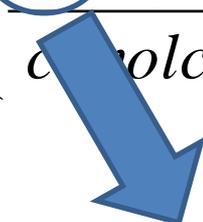
CONDUTIVIDADE MOLAR

A condutividade não é apropriada para comparar eletrólitos devido a forte dependência em relação a concentração dos mesmos. Para este propósito é melhor determinar a condutividade molar Λ_m . Esta é determinada a partir da condutividade específica κ e da concentração c da substância na solução eletrolítica conforme:

$$\Lambda_m = \left(\frac{10^3 \kappa (Scm^{-1})}{c (molcm^{-3})} \right) = Scm^2 mol^{-1} = \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$$

CONDUTIVIDADE MOLAR

A condutividade não é apropriada para comparar eletrólitos devido a forte dependência em relação a concentração dos mesmos. Para este propósito é melhor determinar a condutividade molar Λ_m . Esta é determinada a partir da condutividade específica κ e da concentração c da substância na solução eletrolítica conforme:

$$\Lambda_m = \left(\frac{10^3 \kappa (\text{Scm}^{-1})}{c (\text{molcm}^{-3})} \right) = \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1} = \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$


mol L⁻¹ para mol cm⁻³

Quando examinamos a dependência da concentração na condutividade de eletrólitos observamos que a condutividade basicamente aumenta com a concentração devido ao aumento do número de cargas (íons) em solução.

CONDUTIVIDADE MOLAR IÔNICA LIMITE

Quando a concentração de eletrólito tende a ZERO, a condutividade é chamada de **condutividade molar à diluição infinita, Λ_{∞}** .

No caso de eletrólitos fortes, Λ_{∞} pode ser determinado através da lei de Kohlrausch da migração independente. Segundo esta lei, em diluição infinita, os íons têm comportamento independente:

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_{\infty}^{+} + \Lambda_{\infty}^{-}$$

Λ_{∞}^{+} e Λ_{∞}^{-} são as condutividades molares iônicas limite dos cátions e ânions, respectivamente, à diluição infinita, calculadas a partir de suas mobilidades em diluição infinita.

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

CONDUTIVIDADES MOLARES IÔNICAS LIMITES

25°C ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

Cátions		Ânions	
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,3
Ca ²⁺	119,0	SO ₄ ²⁻	160,0
Cu ²⁺	107,2	CO ₃ ²⁻	138,6
Mg ²⁺	106,2	Br ⁻	78,1
K ⁺	73,5	Cl ⁻	76,3
NH ₄ ⁺	73,5	NO ₃ ⁻	71,5
Ag ⁺	61,9	F ⁻	55,4
Na ⁺	50,1	HCO ₃ ⁻	44,5
Li ⁺	38,7	Ac ⁻	40,9

LEI DE OSTWALD

Eletrólitos fracos não se dissociam completamente e possuem condutividade menor do que eletrólitos fortes. Com o aumento da concentração de íons o equilíbrio de dissociação é deslocado na direção das moléculas não dissociadas. O grau de dissociação α de eletrólitos fracos é o quociente da condutividade molar dividido pela condutividade molar a diluição infinita.

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

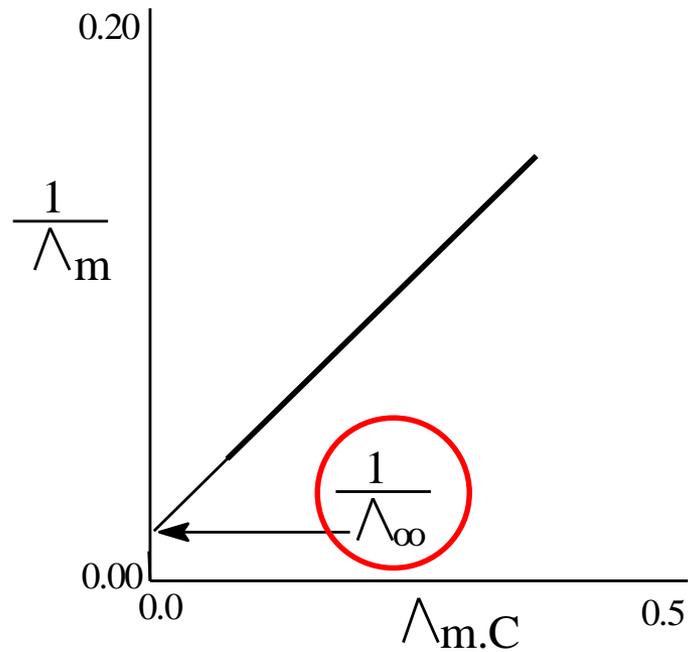
A lei de diluição de Ostwald é válida para eletrólitos fracos, permitindo desta forma calcular a constante de dissociação (K)

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda_m^2 \cdot c}{(\Lambda_\infty - \Lambda_m) \Lambda_\infty} \qquad \frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_\infty} + \frac{\Lambda_m \cdot c}{K \cdot (\Lambda_\infty)^2}$$

LEI DE OSTWALD

A partir do gráfico

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_\infty} + \frac{\Lambda_m \cdot c}{K \cdot (\Lambda_\infty)^2}$$



MEDIDAS CONDUTOMÉTRICAS DIRETAS

Determinação da constante da célula

Antes de se fazer uma medida condutométrica direta para a determinação da concentração de um analito, é necessário determinar a *constante da célula*.

A relação L/A é constante para cada célula.

Na prática, para determinação da constante da célula, faz-se uso de soluções padrões, cujas condutividades específicas a 25°C sejam bem estabelecidas. Em geral usa-se soluções padrões de KCl.

No entanto, pode-se mostrar que não é necessário conhecer-se o valor da condutividade específica da solução. Basta conhecer com bastante precisão a concentração de KCl da solução a ser utilizada, pois:

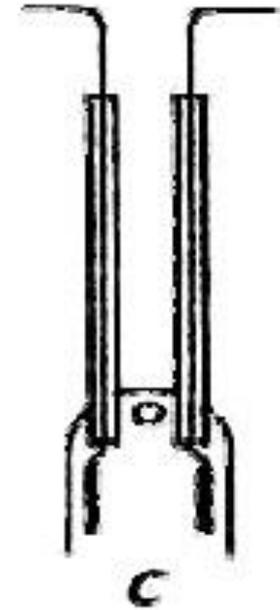
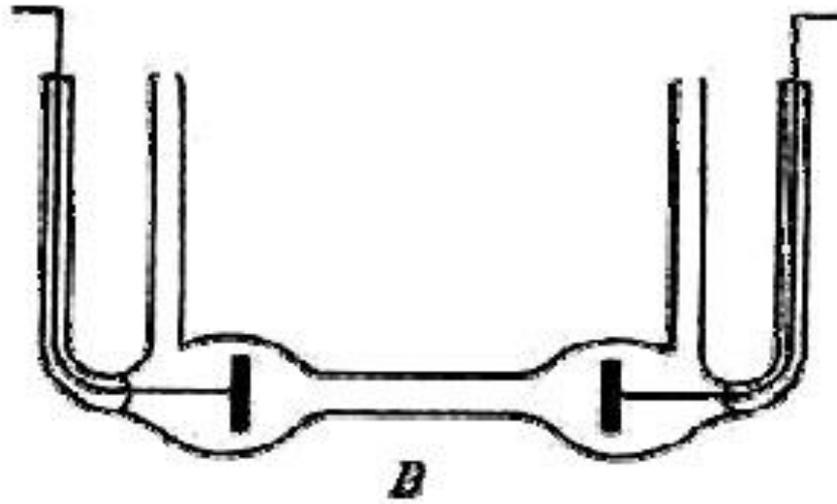
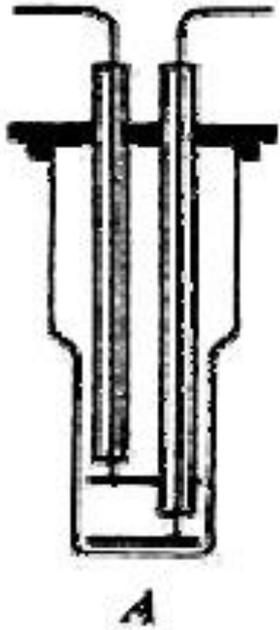
$$\frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{L}$$

$$\Lambda_m = \frac{10^3 \kappa}{c}$$

$$\Lambda_m = \frac{10^3 L}{RcA}$$

→ Constante da célula

ALGUNS MODELOS DE CÉLULAS DE CONDUTÂNCIA



FATORES QUE AFETAM A MEDIDA DE CONDUTIVIDADE

- ❖ Distância entre os eletrodos
- ❖ Área dos eletrodos
- ❖ Temperatura (grau de ionização)
- ❖ Viscosidade
- ❖ Concentração dos íons
- ❖ Natureza dos íons

PARA QUE SERVE A CONDUTOMETRIA DIRETA?

- Verificar a pureza de um água destilada ou deionizada;
- Verificar variações nas concentrações das águas minerais;
- Determinar o teor em substâncias iônicas dissolvidas, por exemplo, a determinação da salinidade do mar em trabalhos oceanográficos;
- Determinar a concentração de eletrólitos de soluções simples.

APLICAÇÕES

Controle da pureza:

Em água destilada e desionizada, condensados, substâncias orgânicas.

Água pura ($0,055 \mu\text{Scm}^{-1}$)

Água destilada ($0,5 \mu\text{Scm}^{-1}$)

Água mineral (30 a $700 \mu\text{Scm}^{-1}$)

Água potável ($500 \mu\text{Scm}^{-1}$)

Água doméstica ($500-800 \mu\text{Scm}^{-1}$)

Água do mar ($56.000 \mu\text{Scm}^{-1}$)

APLICAÇÕES

Determinação dos eletrólitos residuais:

Em água potável, água desmineralizada, água para alimentação de caldeiras, efluentes.

1,4 μScm^{-1} – 1 mgL^{-1} de sais dissolvidos

Limite de potabilidade da OMS (máximo de 500 mgL^{-1} de sais dissolvidos)

APLICAÇÕES

Concentração de sais:

Em banhos de salmoura, salinas, solos, águas de irrigação, fertilizantes, fibras e têxteis, banhos de anodização, galvanização e eletrodeposição, soluções fisiológicas (diálise), alimentos e sucos de frutas.

Processamento químico:

Detecção do fim de lavagem de precipitados, determinação da solubilidade de sais pouco solúveis.

EXERCÍCIO

A medida de condutância elétrica é seletiva? Ou seja, para uma solução contendo diversos cátions é possível estabelecer qual é a contribuição de um dado cátion para a condutância da solução e, desta forma, correlacionar este valor com a concentração desta cátion presente em solução? Justifique

EXERCÍCIO

2,4425 g de ácido acético (MM = 60,04 g mol⁻¹) foram dissolvidos em 1 L de água, a 25°C. Quando a solução é colocada numa célula de condutância tendo constante igual a 0,150, obtém-se uma resistência igual a 500 Ω. Calcular a condutividade molar, o grau e a constante de ionização. $\Lambda_{\infty} = 390,7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

EXERCÍCIO

2,4425 g de ácido acético (MM = 60,04 g mol⁻¹) foram dissolvidos em 1 L de água, a 25°C. Quando a solução é colocada numa célula de condutância tendo constante igual a 0,150, obtém-se uma resistência igual a 500 Ω. Calcular a condutividade molar, o grau e a constante de ionização. $\Lambda_{\infty} = 390,7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

$$\Lambda_m = \frac{10^3 L}{RcA}$$

→ Constante da célula

EXERCÍCIO

2,4425 g de ácido acético (MM = 60,04 g mol⁻¹) foram dissolvidos em 1 L de água, a 25°C. Quando a solução é colocada numa célula de condutância tendo constante igual a 0,150, obtém-se uma resistência igual a 500 Ω. Calcular a condutividade molar, o grau e a constante de ionização. $\Lambda_{\infty} = 390,7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

$$\Lambda_m = \frac{10^3 L}{RcA}$$

Constante da célula

$$\Lambda_m = \frac{10^3 L}{RcA} = \frac{10^3 \times 0,150}{500 \times 2,4425 / 60,04} = 7,4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

EXERCÍCIO

2,4425 g de ácido acético (MM = 60,04 g mol⁻¹) foram dissolvidos em 1 L de água, a 25°C. Quando a solução é colocada numa célula de condutância tendo constante igual a 0,150, obtém-se uma resistência igual a 500 Ω. Calcular a condutividade molar, o grau e a constante de ionização. $\Lambda_{\infty} = 390,7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

$$\Lambda_m = \frac{10^3 L}{RcA}$$

→ Constante da célula

$$\Lambda_m = \frac{10^3 L}{RcA} = \frac{10^3 \times 0,150}{500 \times 2,4425 / 60,04} = 7,4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

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

EXERCÍCIO

2,4425 g de ácido acético (MM = 60,04 g mol⁻¹) foram dissolvidos em 1 L de água, a 25°C. Quando a solução é colocada numa célula de condutância tendo constante igual a 0,150, obtém-se uma resistência igual a 500 Ω. Calcular a condutividade molar, o grau e a constante de ionização. $\Lambda_{\infty} = 390,7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

$$\Lambda_m = \frac{10^3 L}{RcA}$$

→ Constante da célula

$$\Lambda_m = \frac{10^3 L}{RcA} = \frac{10^3 \times 0,150}{500 \times 2,4425 / 60,04} = 7,4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{\infty}} = \frac{7,4}{390,7} = 1,9 \times 10^{-2}$$

EXERCÍCIO

2,4425 g de ácido acético (MM = 60,04 g mol⁻¹) foram dissolvidos em 1 L de água, a 25°C. Quando a solução é colocada numa célula de condutância tendo constante igual a 0,150, obtém-se uma resistência igual a 500 Ω. Calcular a condutividade molar, o grau e a constante de ionização. $\Lambda_{\infty} = 390,7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

$$\Lambda_m = \frac{10^3 L}{RcA}$$

→ Constante da célula

$$\Lambda_m = \frac{10^3 L}{RcA} = \frac{10^3 \times 0,150}{500 \times 2,4425 / 60,04} = 7,4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{\infty}} = \frac{7,4}{390,7} = 1,9 \times 10^{-2} \quad K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

EXERCÍCIO

2,4425 g de ácido acético (MM = 60,04 g mol⁻¹) foram dissolvidos em 1 L de água, a 25°C. Quando a solução é colocada numa célula de condutância tendo constante igual a 0,150, obtém-se uma resistência igual a 500 Ω. Calcular a condutividade molar, o grau e a constante de ionização. $\Lambda_{\infty} = 390,7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

$$\Lambda_m = \frac{10^3 L}{RcA}$$

→ Constante da célula

$$\Lambda_m = \frac{10^3 L}{RcA} = \frac{10^3 \times 0,150}{500 \times 2,4425 / 60,04} = 7,4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{\infty}} = \frac{7,4}{390,7} = 1,9 \times 10^{-2} \quad K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = 1,5 \times 10^{-5} \text{molL}^{-1}$$

TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

Se baseiam na determinação do ponto de equivalência de uma titulação através de variações da condutância da solução do analito pela adição do titulante.

Como seria a titulação de uma solução de um ácido forte (HA) com uma base (MOH), visualizada através de medidas de condutância?

-Antes do P.E. (adição de 1 mL da solução da base), tem-se o seguinte resultado:



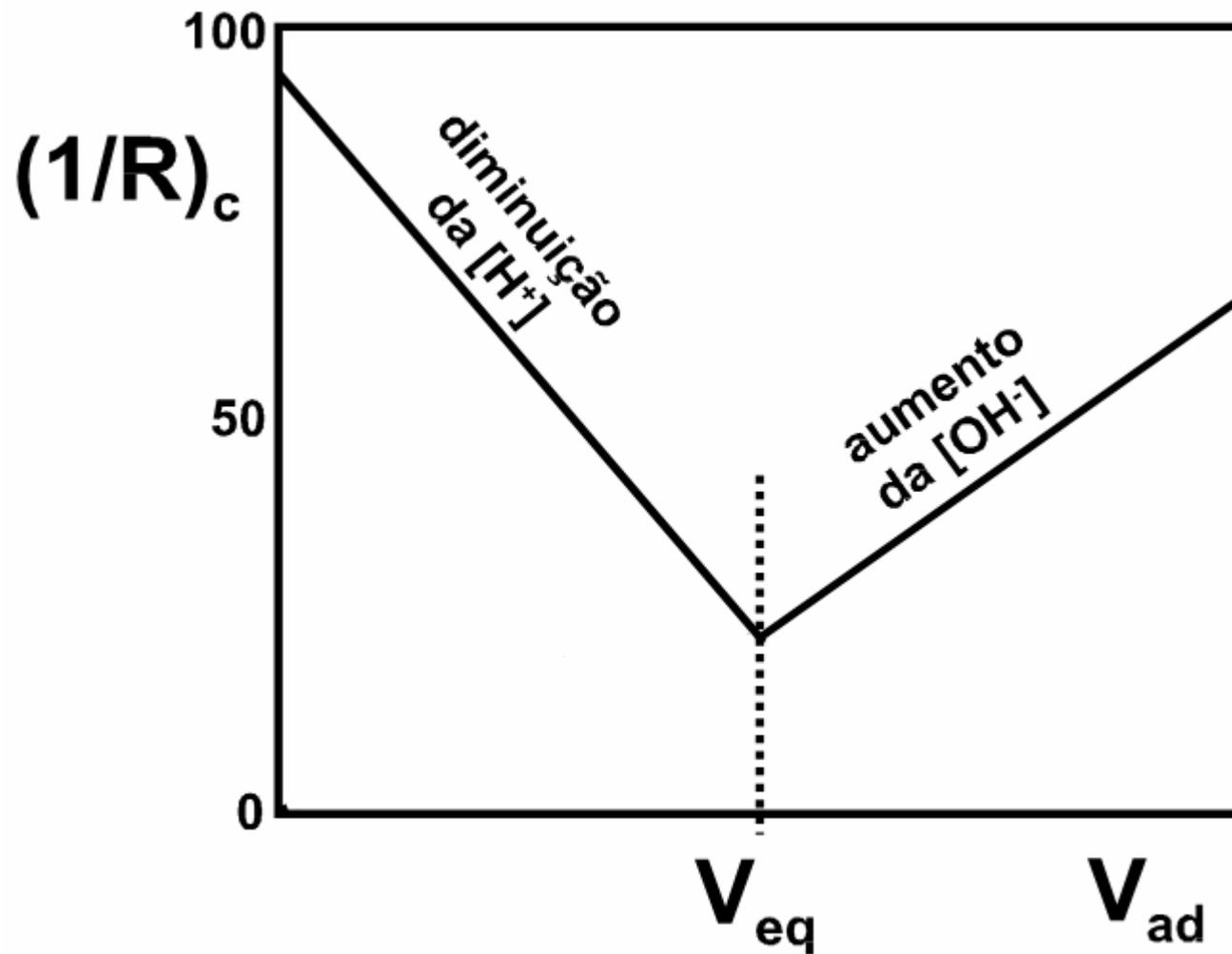
ou seja, teríamos a **substituição de íons H^+ por íons M^+** . Como a mobilidade iônica do H^+ é muito maior do que a de M^+ , o resultado observado é uma diminuição da condutância da solução para cada adição de base até o ponto de equivalência.

-No P.E., tem-se: $\text{H}^+ + \text{A}^- + \text{M}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}^+ + \text{A}^- \rightarrow$ **solução alcalina**

-Depois do P.E., tem-se: $\text{A}^- + \text{M}^+ + \text{OH}^-$,

ou seja, um aumento da condutância da solução em função do **excesso de íons OH^-** .

CURVA ÁCIDO FORTE COM BASE FORTE



O QUE ACONTECERIA COM A CONDUTÂNCIA DE UMA SOLUÇÃO DE ÁCIDO FORTE SE ADICIONÁSSEMOS APENAS ÁGUA?

$$\left(\frac{1}{R}\right)_i = \frac{C_i \Lambda_0 A}{1000L} \longrightarrow \text{Inicial}$$

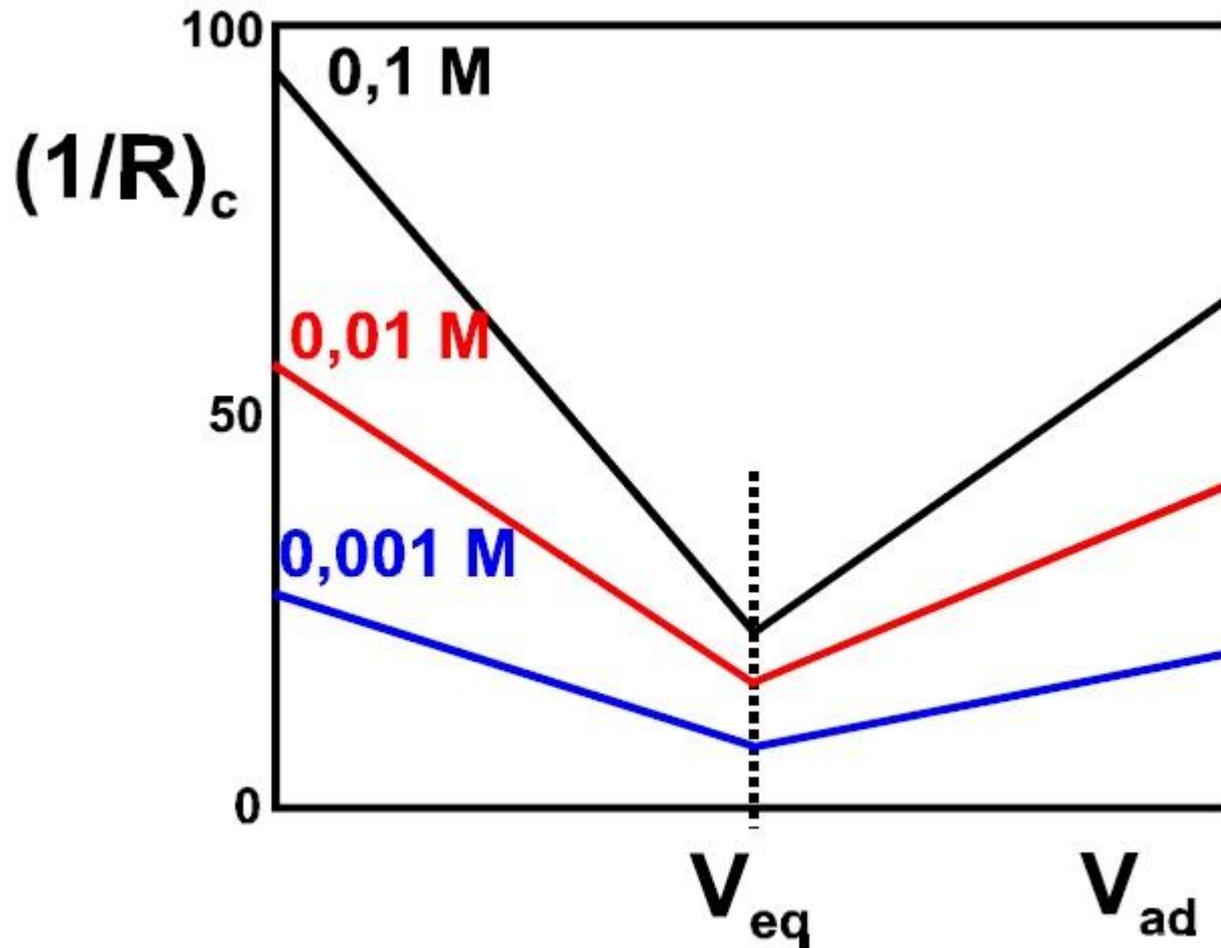
Se adicionarmos um volume $V_{\text{água}}$ de água, o novo valor de condutância será dado por:

$$\left(\frac{1}{R}\right)_2 = \frac{C_2 \Lambda_0 A}{1000L} \longrightarrow \left(\frac{1}{R}\right)_i = \left(\frac{1}{R}\right)_2 \times \frac{V_i + V_{\text{água}}}{V_i}$$

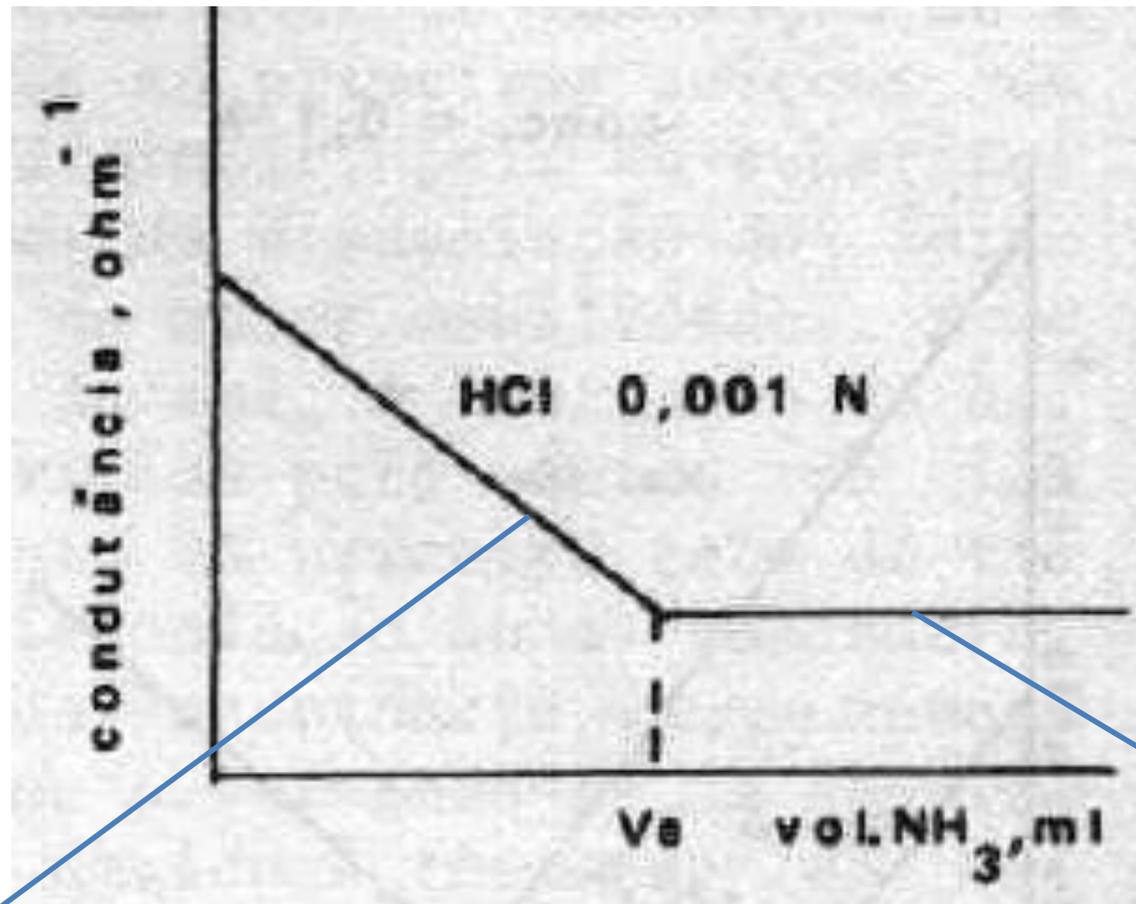
Fator de correção

Efeito da diluição₃₁

CURVAS PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO ÁCIDO FORTE



CURVA ÁCIDO FORTE COM BASE FRACA

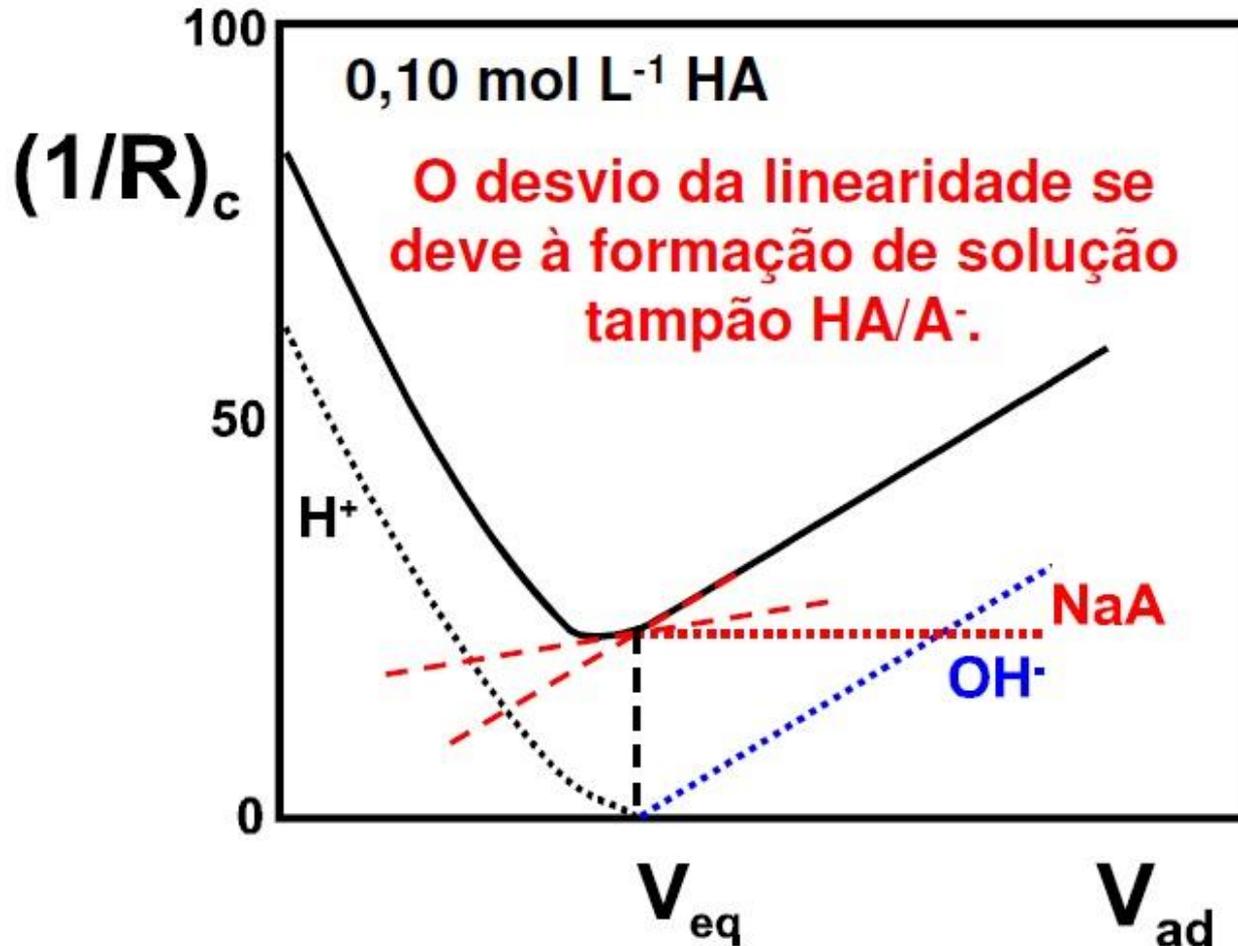


desaparecimento dos íons H⁺

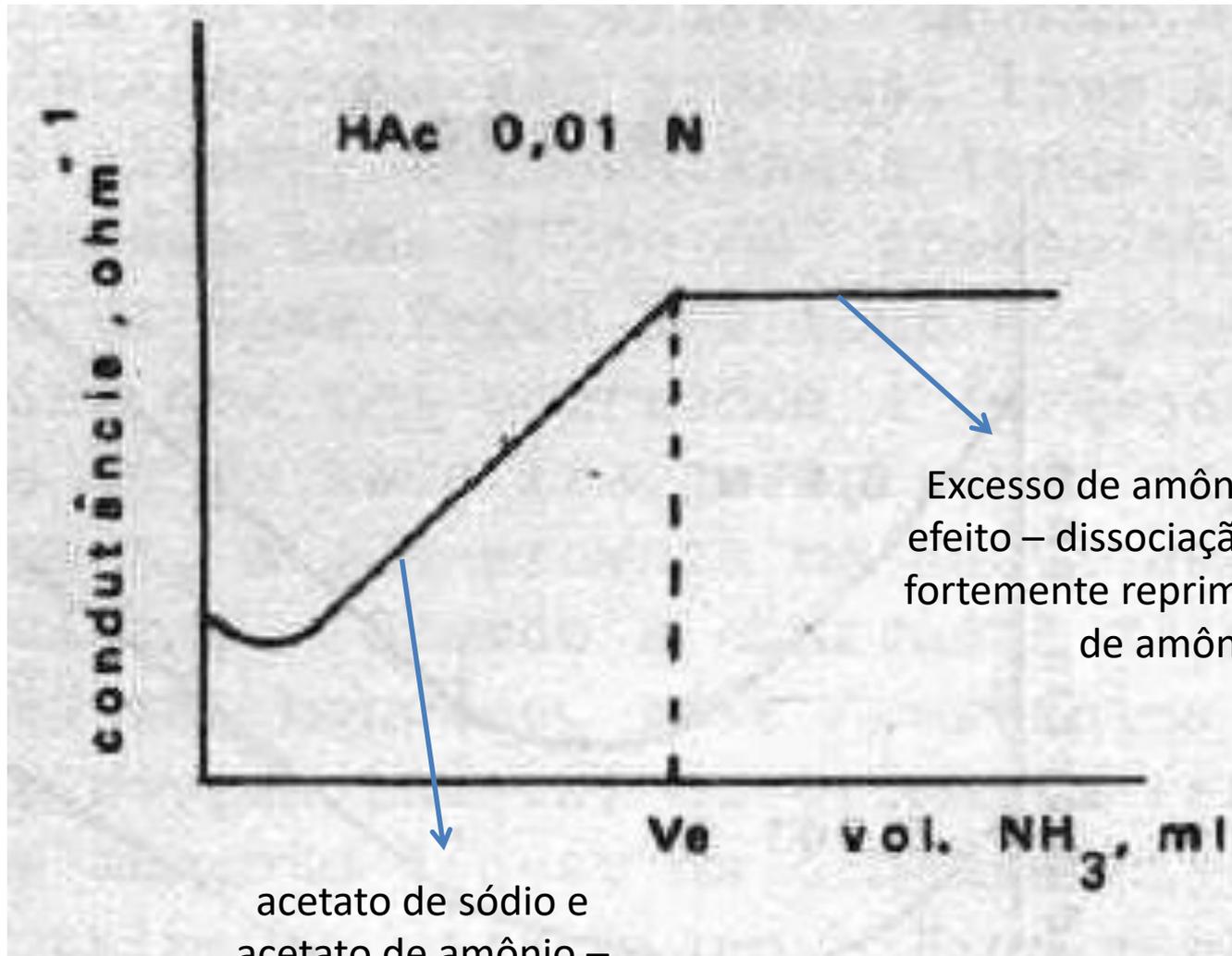
Excesso de amônia
aquosa não está
apreciavelmente
ionizado na presença do
sal de amônio

CURVA ÁCIDO FRACO COM BASE FORTE

Depende da concentração e do K_a



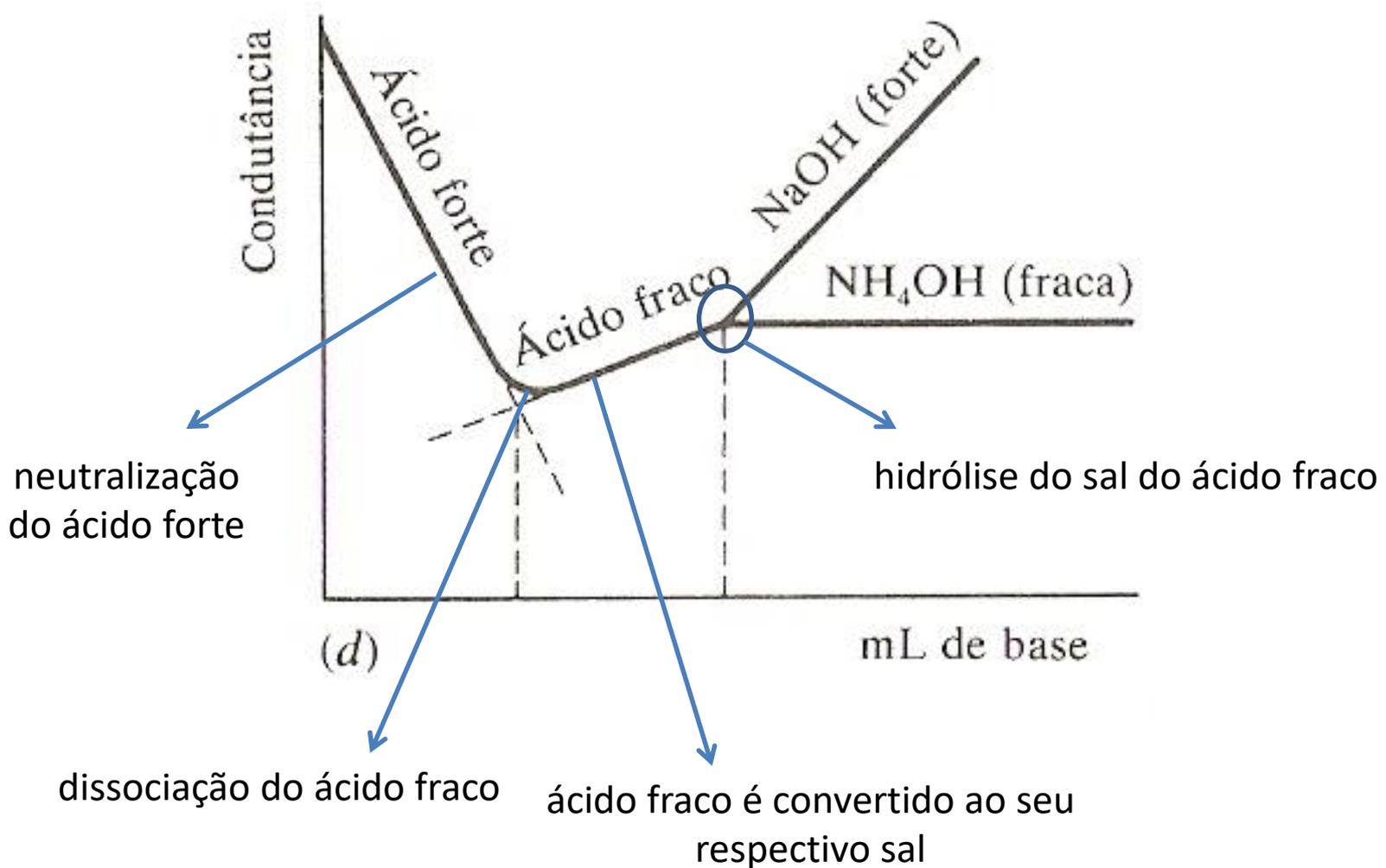
CURVA ÁCIDO FRACO COM BASE FRACA



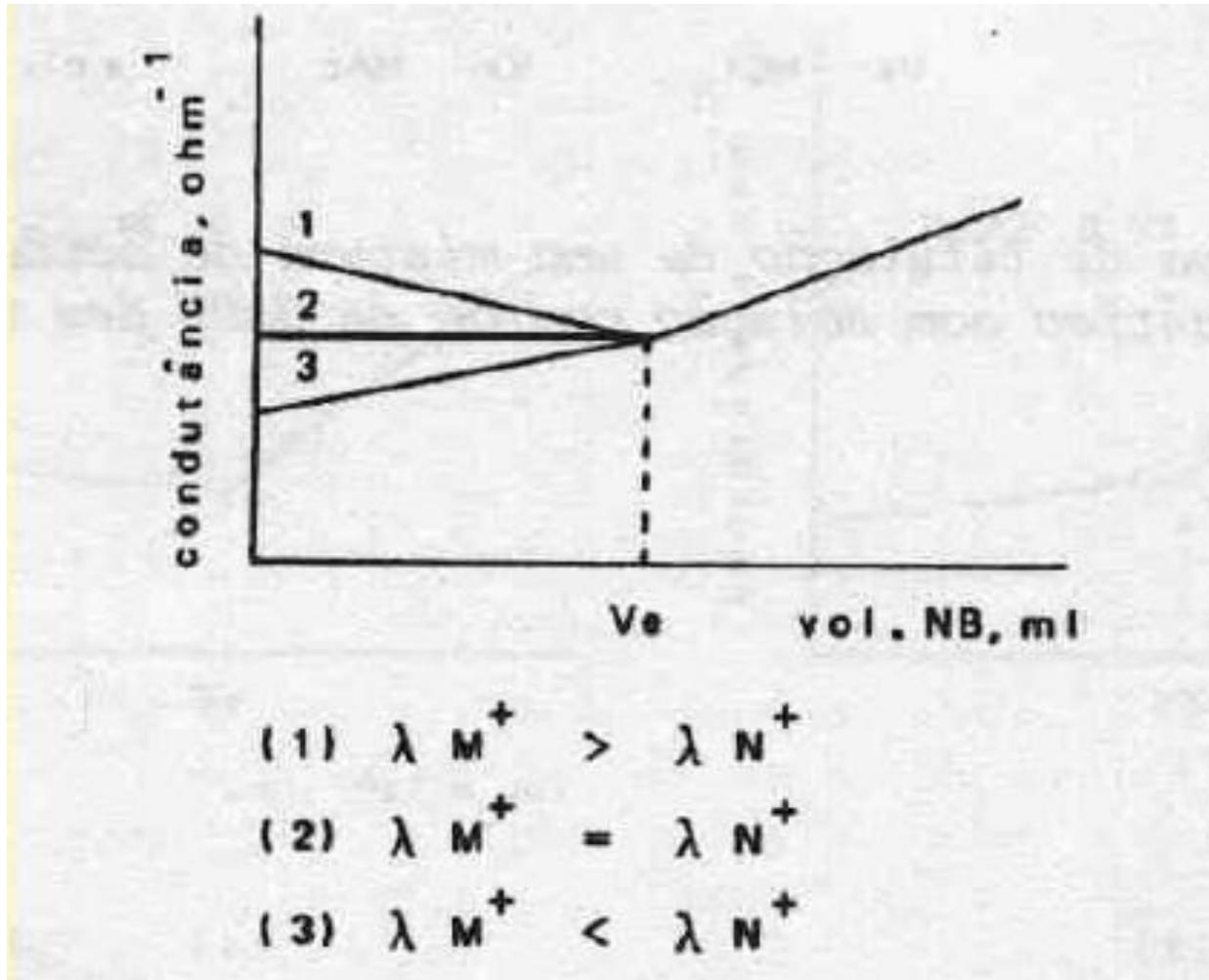
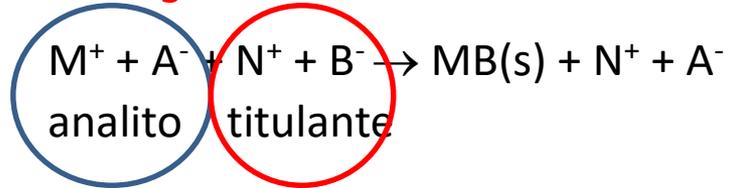
acetato de sódio e
acetato de amônio –
eletrólitos forte

Excesso de amônio – pouco
efeito – dissociação da base é
fortemente reprimida pelo sal
de amônio

MISTURA DE ÁCIDO FORTE E ÁCIDO FRACO COM BASE FORTE



TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO



PARA QUE SERVE A TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA?

- Titulação ácido-base
- Titulação de precipitação (AgNO_3 com NaCl)
- Titulação de complexação (EDTA com íons metálicos)

OBS:

Na titulação condutométrica, a falta de especificidade dos métodos condutométricos não apresenta problema, pois não é necessário o conhecimento exato da condutância a cada ponto, mas que a variação da mesma dependa apenas da reação principal.

VANTAGENS E DESVANTAGENS EM COMPARAÇÃO À TITULAÇÃO CLÁSSICA

- Pode ser utilizada para soluções turvas, opacas ou coloridas;
 - Titulação de ácido fraco com base fraca (melhor que na potenciometria);
 - Ponto final muito próximo ao P.E. (maior exatidão);
 - Aproveita certas reações para as quais a técnica convencional é impraticável por falta de indicadores;
 - Permite automação e até miniaturização;
 - Aplicável para soluções muito diluídas.
-
- Requer um tempo maior na análise (questionável);
 - Requer equipamento especial (condutímetro e células) e, conseqüentemente, energia elétrica.

EXERCÍCIO

Bentazon ($M = 221,04 \text{ g mol}^{-1}$) é um herbicida pós emergente de contato usado para o controle de ervas daninhas em diversas culturas. Comercialmente, está disponível na forma de um concentrado solúvel que contém o sal sódico de bentazon ($M = 243,03 \text{ g mol}^{-1}$), altamente solúvel em água. Na titulação condutométrica, realizada em triplicata, de 50,00 mL da amostra diluída com $\text{HCl } 0,1055 \text{ mol L}^{-1}$ obteve-se como ponto final $11,46 \pm 0,22 \text{ mL}$. Sabendo que a amostra foi preparada a partir da diluição de 100 vezes da formulação comercial (Basagran, Basf) com água destilada, determine a concentração de bentazon.

EXERCÍCIO

Esquematize as seguintes curvas de titulação condutométricas, explicando o que acontece em cada ramo das curvas, considerando $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dos reagentes:

a) $\text{HCl} \times \text{NaOH}$

b) $\text{HAc} \times \text{NaOH}$

c) $\text{NaAc} \times \text{HCl}$

d) $\text{AgNO}_3 \times \text{KCl}$

e) $\text{Ba(OH)}_2 \times \text{H}_2\text{SO}_4$

f) $\text{Ni(NO}_3)_2 \times \text{dimetilglioxima}$

