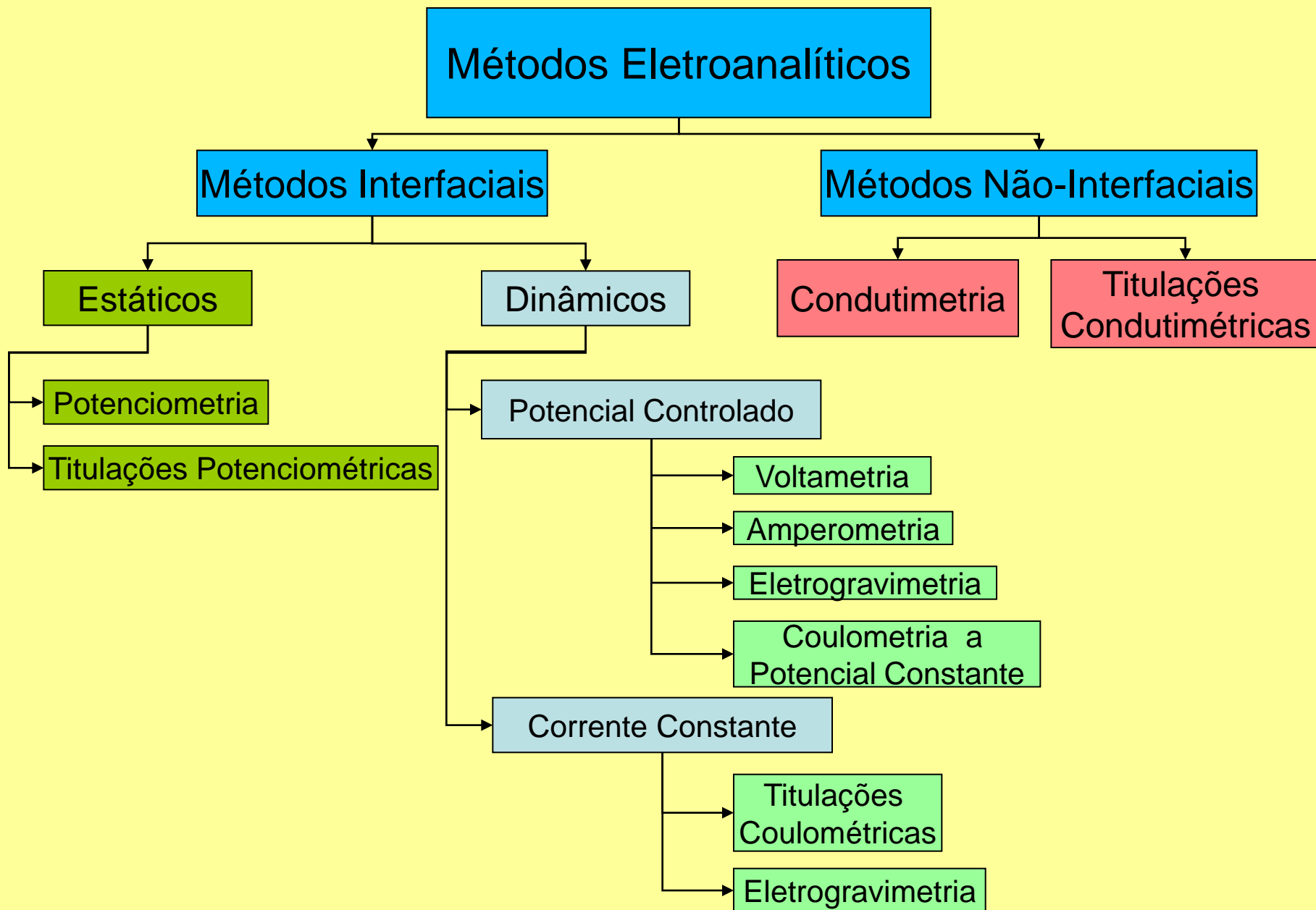


Métodos Eletroanalíticos

Condutometria

# Tipos de métodos eletroanalíticos



# Condutometria

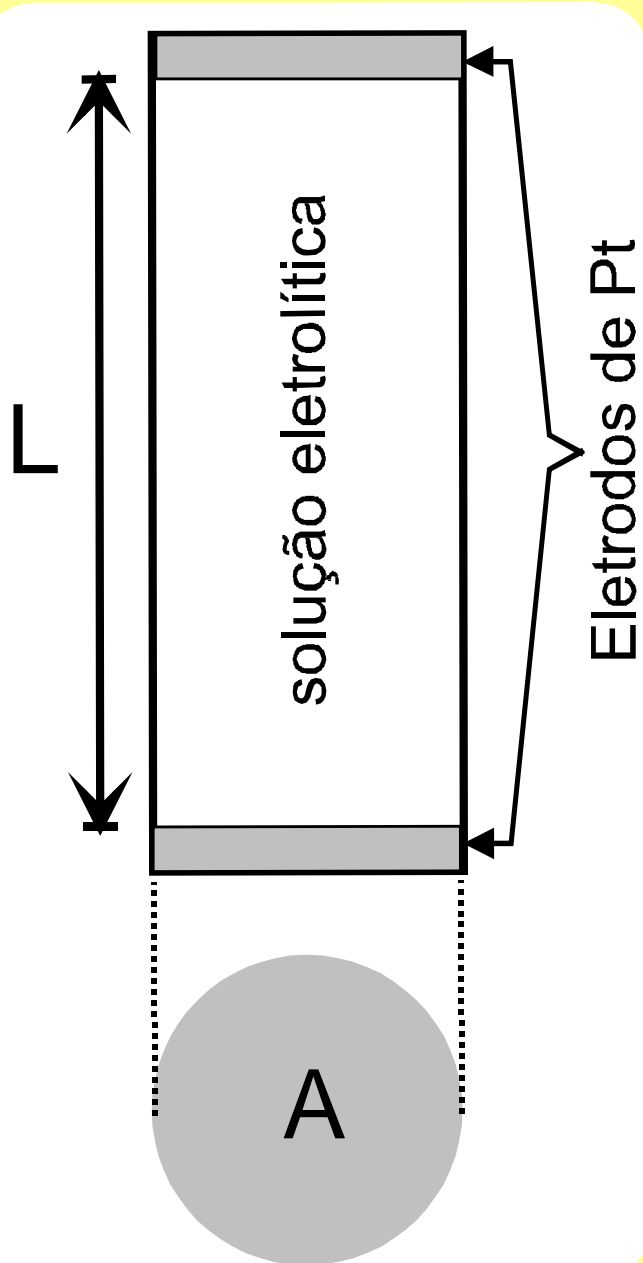
- Baseia-se em medições de condutância das soluções iônicas. Essa condutância resulta da soma da contribuição individual de cada íon presente na solução; trata-se, portanto, de uma propriedade que não depende de reações específicas ao nível de um eletrodo.
- A análise condutométrica pode ser direta, 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, semi-condutores. 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.

# A condutância como função da concentração e da geometria de célula



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

$$R = \rho \frac{L}{A} \dots (2)$$

$\rho$  (ohm.cm) é a resistência específica ou resistividade e corresponde à resistência de uma porção do condutor com 1 cm de comprimento e secção transversal de 1 cm<sup>2</sup>, ou seja, a resistência de 1 cm<sup>3</sup> de condutor, seja ele um metal ou uma solução.

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

$$G = 1/R = \frac{1}{\rho} \frac{A}{L} = \kappa \frac{A}{L} \dots (3)$$

$\kappa$  (ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) é a condutividade específica. Defini-se condutividade como sendo o inverso da resistividade

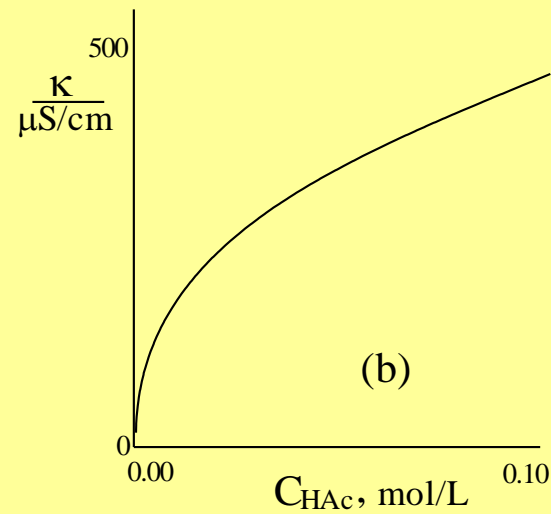
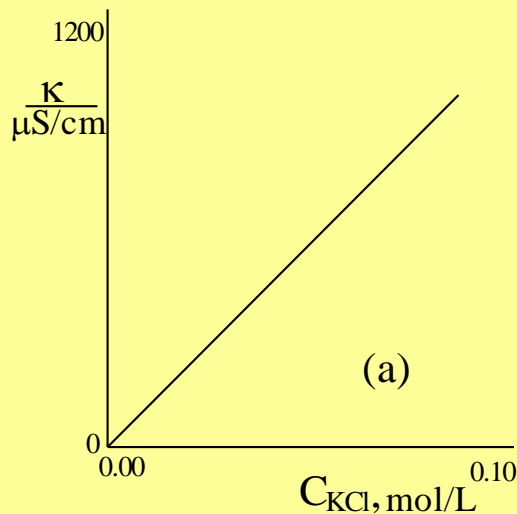
# LEI DE KOHLRAUSCH E LEI DE OSTWALD

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.*

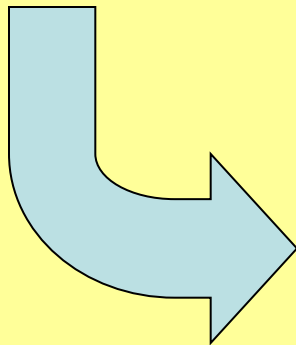


(a) Condutividade da solução de KCl versus concentração. (b) Condutividade da solução de ácido acético versus concentração.

## A condutividade molar, $\Lambda$ (lâmbda)

➤ A condutividade dos eletrólitos pode ser comparada através de suas condutividades molares,  $\Lambda_m$ . Esta é determinada a partir da condutividade específica  $\kappa$  e da concentração  $C$  da substância na solução eletrolítica conforme a equação.

$$\Lambda_m = \frac{1000\kappa}{C} = \Lambda_m = \left( \frac{10^3 \kappa (Scm^{-1})}{C (molcm^{-3})} \right) = Scm^2mol^{-1} = \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$$



$$\kappa = \frac{\Lambda \cdot C}{1000} \dots (4)$$

*Obs.: 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. Esta dependência é ilustrada na figura para o KCl e ácido acético.*

## O valor da condutividade molar iônica limite

Quando a concentração de eletrólito tende a ZERO, a condutividade é chamada de **condutividade molar à diluição infinita**,  $\Lambda_{\infty}$ .

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

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_{\infty}^{+} + \Lambda_{\infty}^{-} \dots (5)$$

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

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

Condutividade molar do KCl versus a raiz quadrada da concentração



## Lei de diluição 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  $\alpha$  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).

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

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

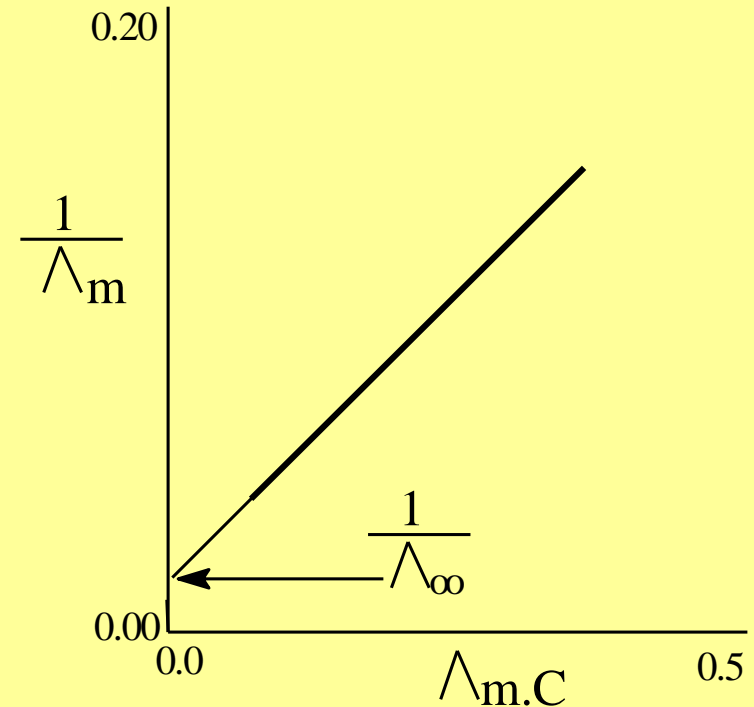
A figura abaixo mostra esta relação para o ácido acético. A lei de diluição de Ostwald mostra que a condutividade molar a diluição infinita pode ser obtida da intersecção com a ordenada  $1/\Lambda_m$ .

Inverso da condutividade molar do ác. acético versus o produto da condutividade molar e a concentração.

$$\Lambda_{\infty HAc} = 390,5 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1} \quad K_a = 1,9 \times 10^{-5}$$

$$\Lambda_{\infty KCl} = 149,86 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$$

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



# Condutividades molares iônicas limites

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

Cátions				Ânions					
M <sup>+</sup>		M <sup>2+</sup>		X <sup>-</sup>		X <sup>2-</sup>		X <sup>3-</sup>	
H <sup>+</sup>	349,8	Ca <sup>2+</sup>	119,0	OH <sup>-</sup>	198,3	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	138,6	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	240,0
Na <sup>+</sup>	50,1	Mg <sup>2+</sup>	106,2	F <sup>-</sup>	55,4	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	160,0		
K <sup>+</sup>	73,5	Cu <sup>2+</sup>	107,2	Cl <sup>-</sup>	76,3				
Li <sup>+</sup>	38,7	Zn <sup>2+</sup>	105,6	Br <sup>-</sup>	78,1				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,5			NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,5				
Ag <sup>+</sup>	61,9			HCOO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5				
				CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9				

# Exercícios

Questão 01: Dadas as soluções de HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> e HAc 0,50 mol L<sup>-1</sup>, indique a que apresenta maior condutividade elétrica.

Questão 02: Quando uma solução de ácido acético 0,012 mol L<sup>-1</sup> é colocada numa célula de condutividade tendo constante igual a 0,20 cm<sup>-1</sup>, obtém-se uma resistência igual a 1100 Ω. Calcular a condutividade da solução e a constante de dissociação do ácido acético.

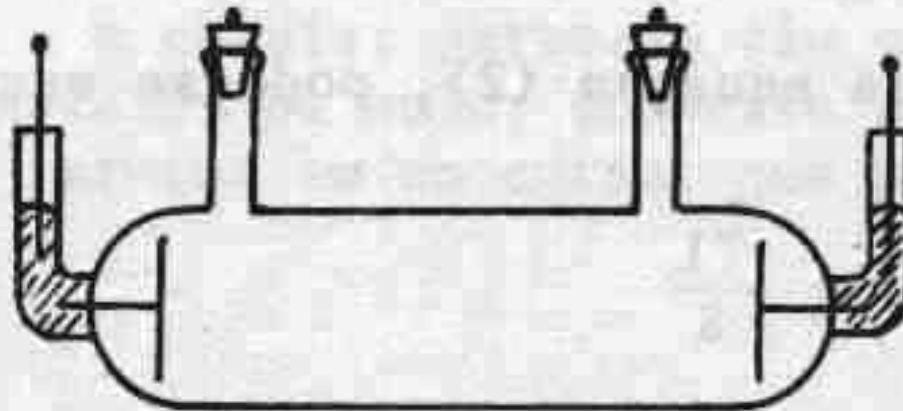
$$\Lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda(\text{Ac}^-) = 40,9 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

# Alguns modelos de células de condutância



(b)



Para medidas que  
exijam grande exatidão



(c)

Para titulações condutométricas

# Fatores que afetam a medida de condutividade:

- Distância entre os eletrodos
- Área dos eletrodos
- Temperatura
- Viscosidade
- Concentração dos íons
- Natureza dos íons

# 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?

**A partir da adição de 1 mL** da solução da base, teríamos o seguinte

resultado:  $\text{H}^+ + \text{A}^- + \text{M}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}^+ + \text{A}^- + \text{H}^+$ ,

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

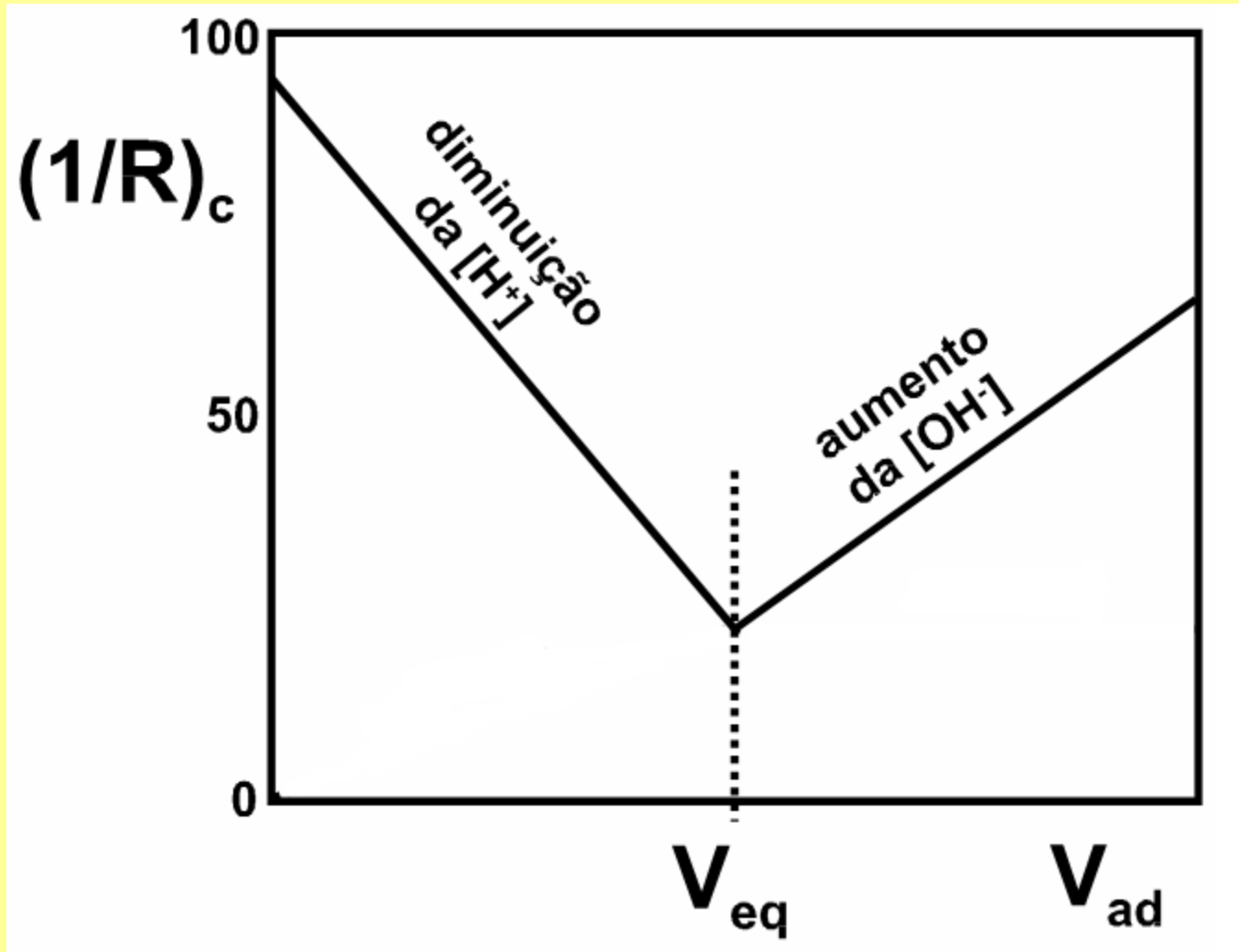
**No ponto de equivalência** teríamos:

$\text{H}^+ + \text{A}^- + \text{M}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}^+ + \text{A}^-$ , que é uma solução salina.

**Depois do ponto de equivalência** teríamos:

$\text{A}^- + \text{M}^+ + \text{OH}^-$ , ou seja, um aumento da condutância da solução em função do aumento da concentração de  $\text{OH}^-$ .

Como seria a curva de titulação do ácido forte HA com a base forte MOH?



Obs. A curva de condutância em função do volume adicionado só dará uma reta caso façamos a correção para o efeito de diluição.



# O que aconteceria com a condutância de uma solução de HCl se adicionássemos apenas água?

$$\left(\frac{1}{R}\right)_i = \frac{C_i \times \Lambda_0}{1000 \times \Theta} \quad (1/R)_i \text{ é a condutância da solução inicial, cujo volume é } V_i \text{ e cuja concentração é } C_i.$$

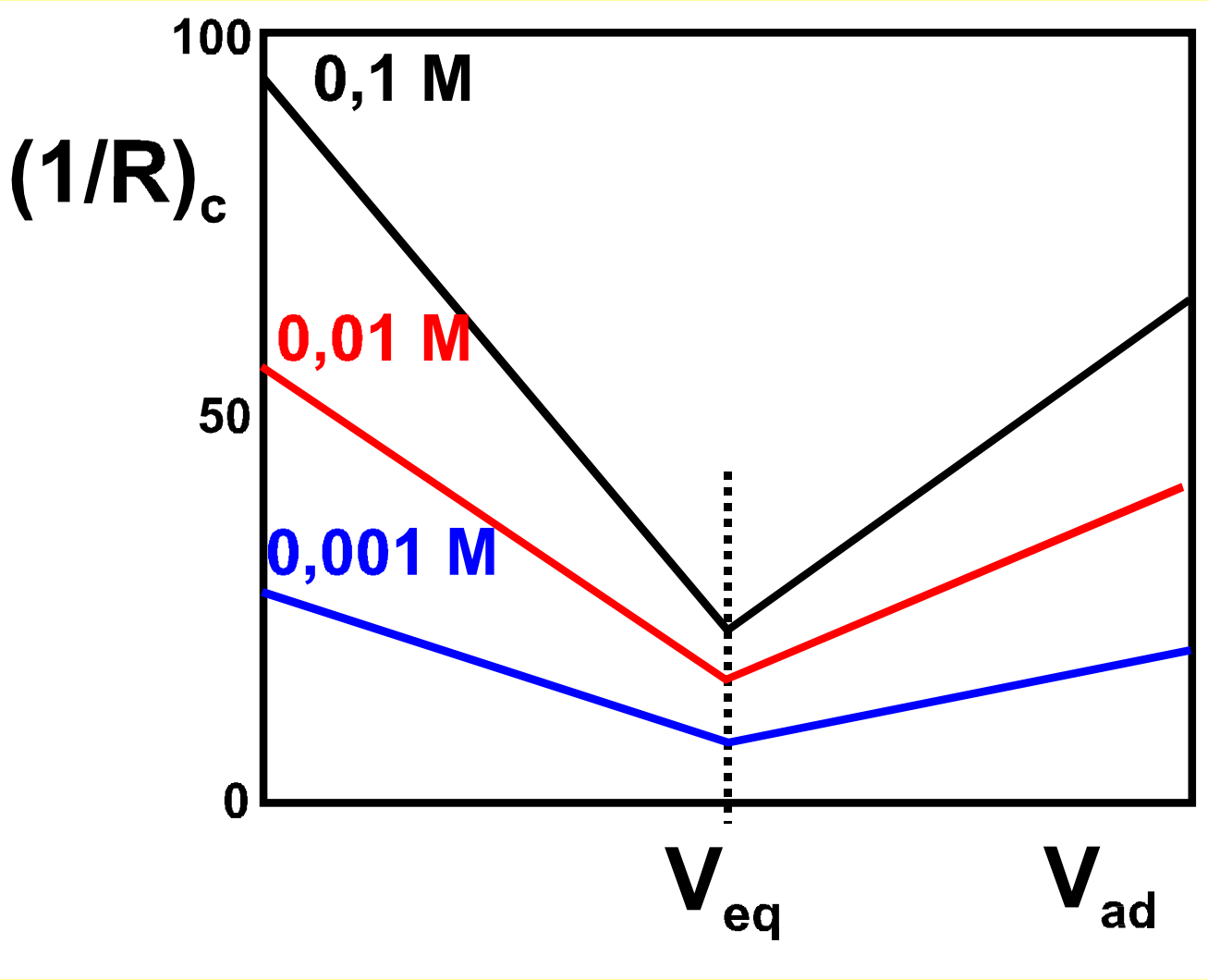
Se adicionarmos um volume  $V_{ad}$  de água, o novo valor de condutância será dado por:

$$\left(\frac{1}{R}\right)_2 = \frac{C_2 \times \Lambda_0}{1000 \times \Theta} \quad \left(\frac{1}{R}\right)_i = \left(\frac{1}{R}\right)_2 \times \frac{V_i + V_{ad}}{V_i}$$

**Portanto, para se corrigir a condutância devido ao efeito da diluição, devemos multiplicar o valor de condutância medido pelo fator de correção:**

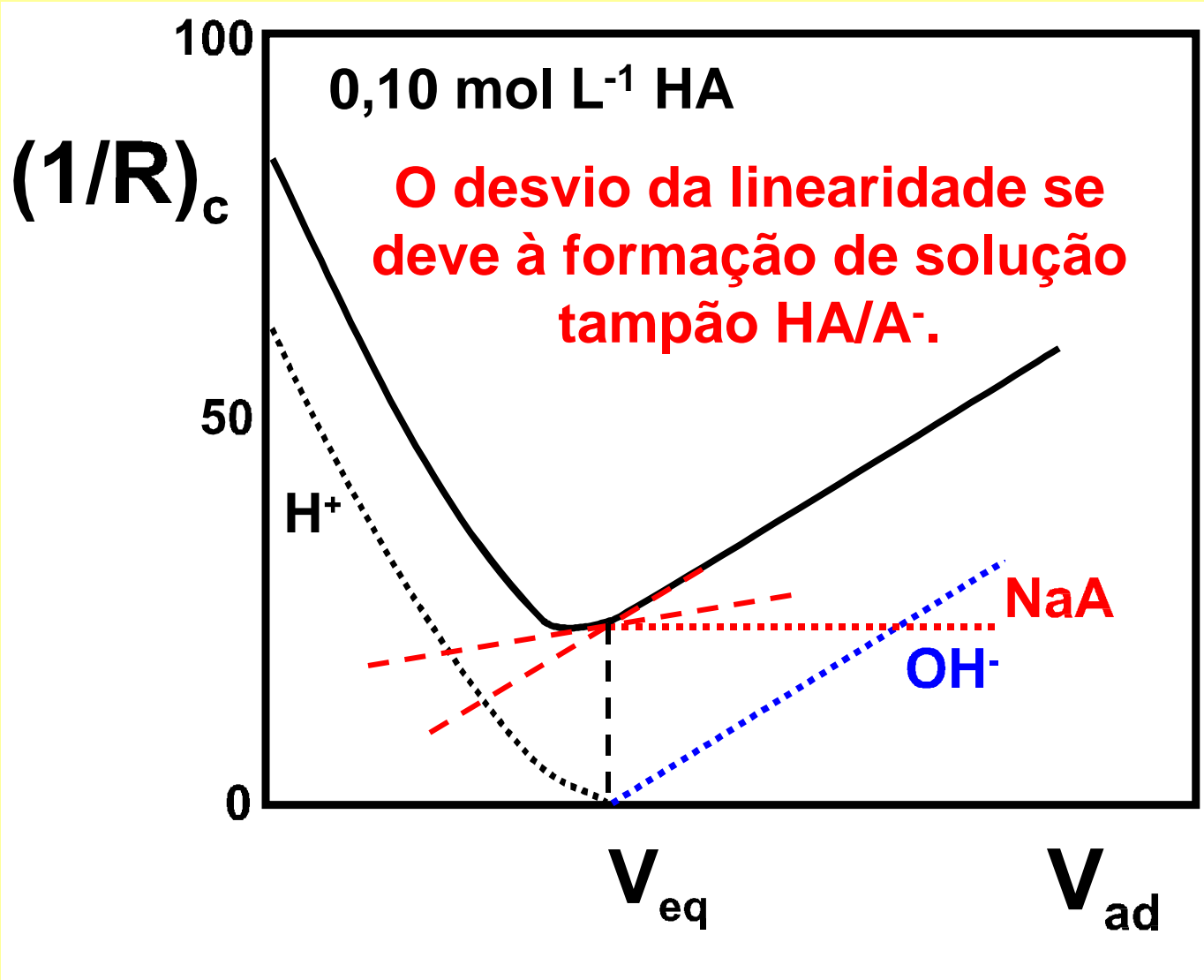
$$f = \frac{V_i + V_{ad}}{V_i}$$

# Curvas de titulação de ácido forte com base forte



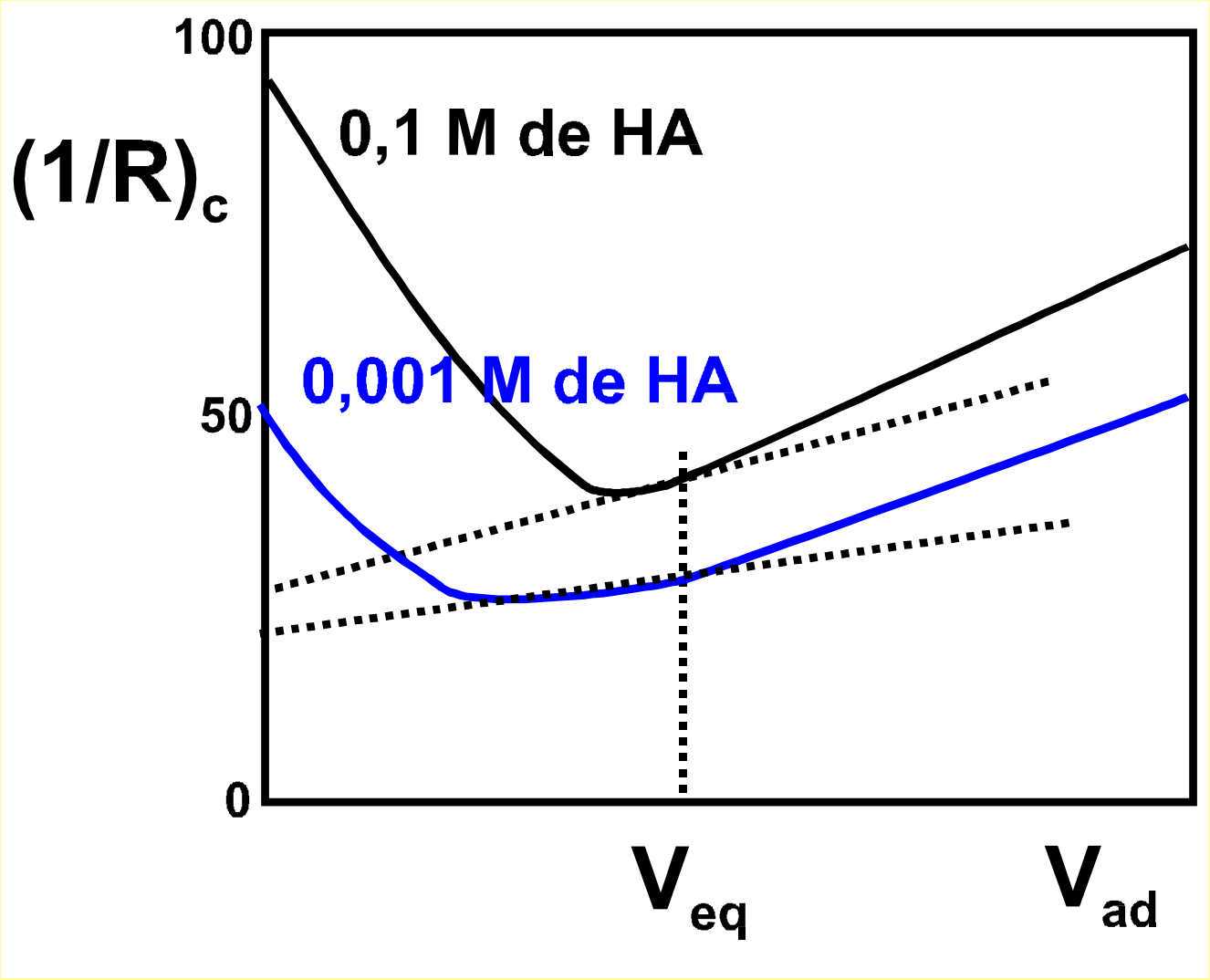
Nestes casos, a concentração da base adicionada é 10 vezes maior que a do ácido titulado.

# Curvas de titulação de ácido fraco (HA) com NaOH



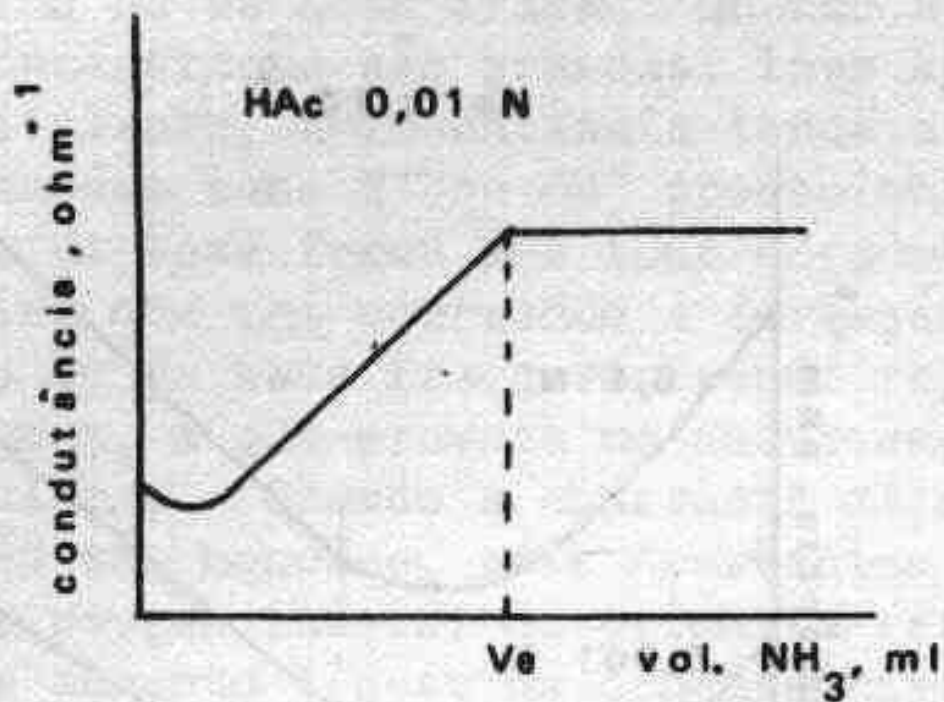
Nestes casos, a concentração da base adicionada é 10 vezes maior que a do ácido titulado.

# Curvas de titulação de ácidos fracos com base forte

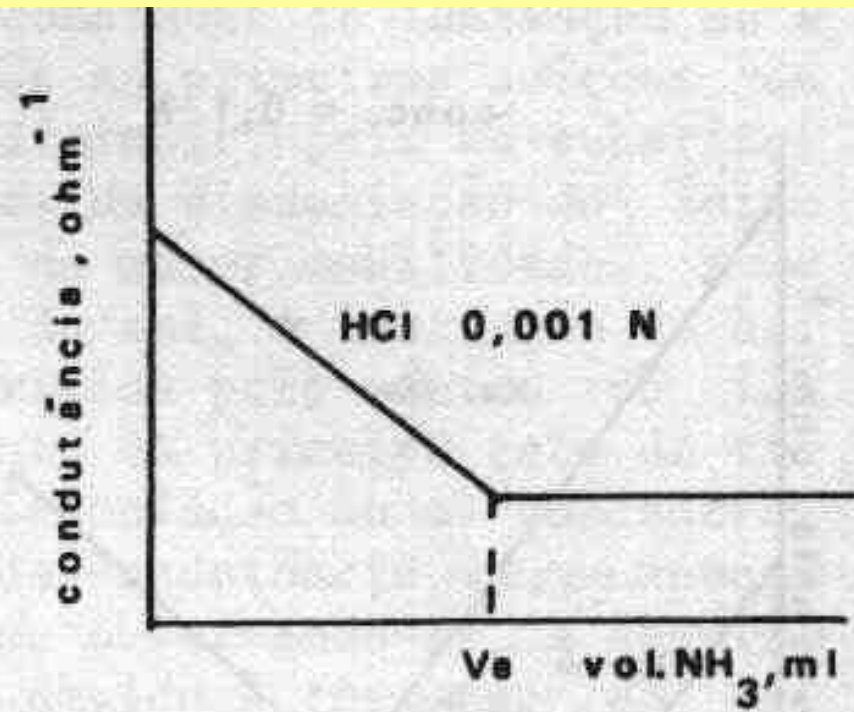


**Maior precisão na determinação do ponto de equivalência para soluções mais diluídas.**

# Exemplos de titulação de neutralização



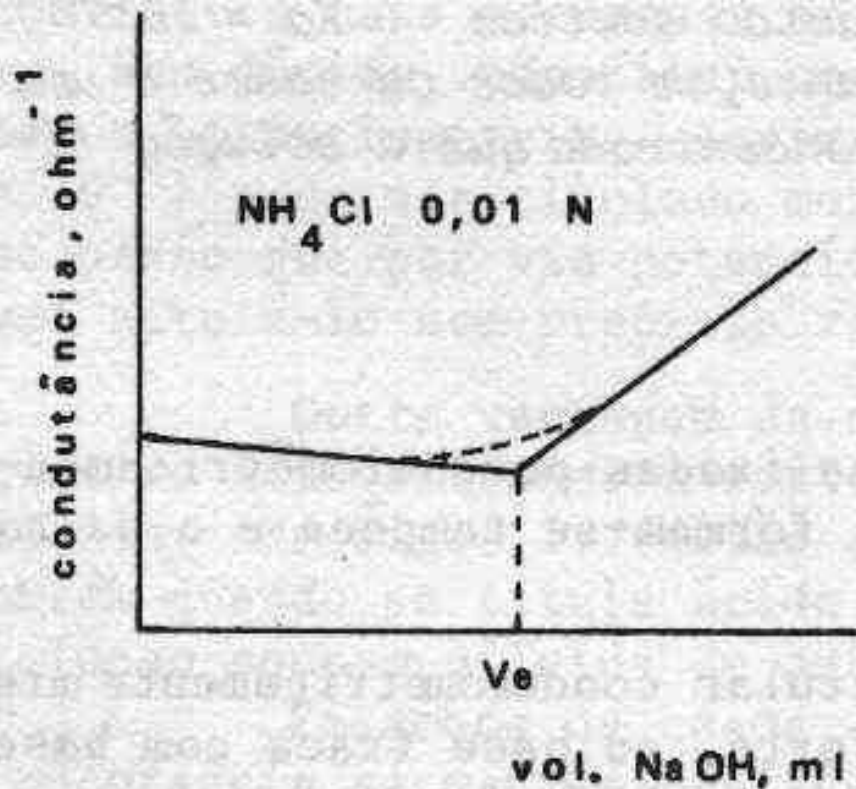
(a)



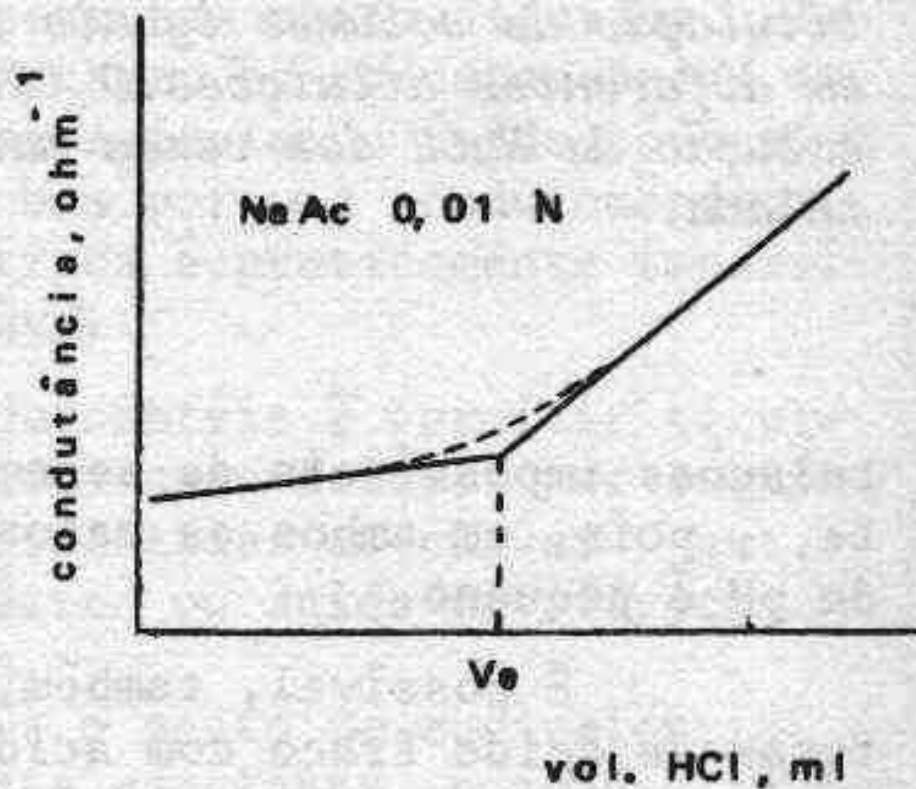
(b)

Fig.3.7. (a) Curva de titulação de solução de ácido acético 0,01 N com solução aquosa de amônia. (b) Curva de titulação de solução de ácido clorídrico 0,001 N com solução aquosa de amônia.

## Exemplos de titulação de neutralização



(a)



(b)

Fig.3.8. (a) Curva de titulação de solução de cloreto de amônio 0,01 N com solução 0,1 N de hidróxido de sódio.  
(b) Curva de titulação de solução de acetato de sódio 0,01 N com solução 0,1 N de ácido clorídrico.

Como seria a curva de titulação de uma mistura de HCl e HAc com NaOH?

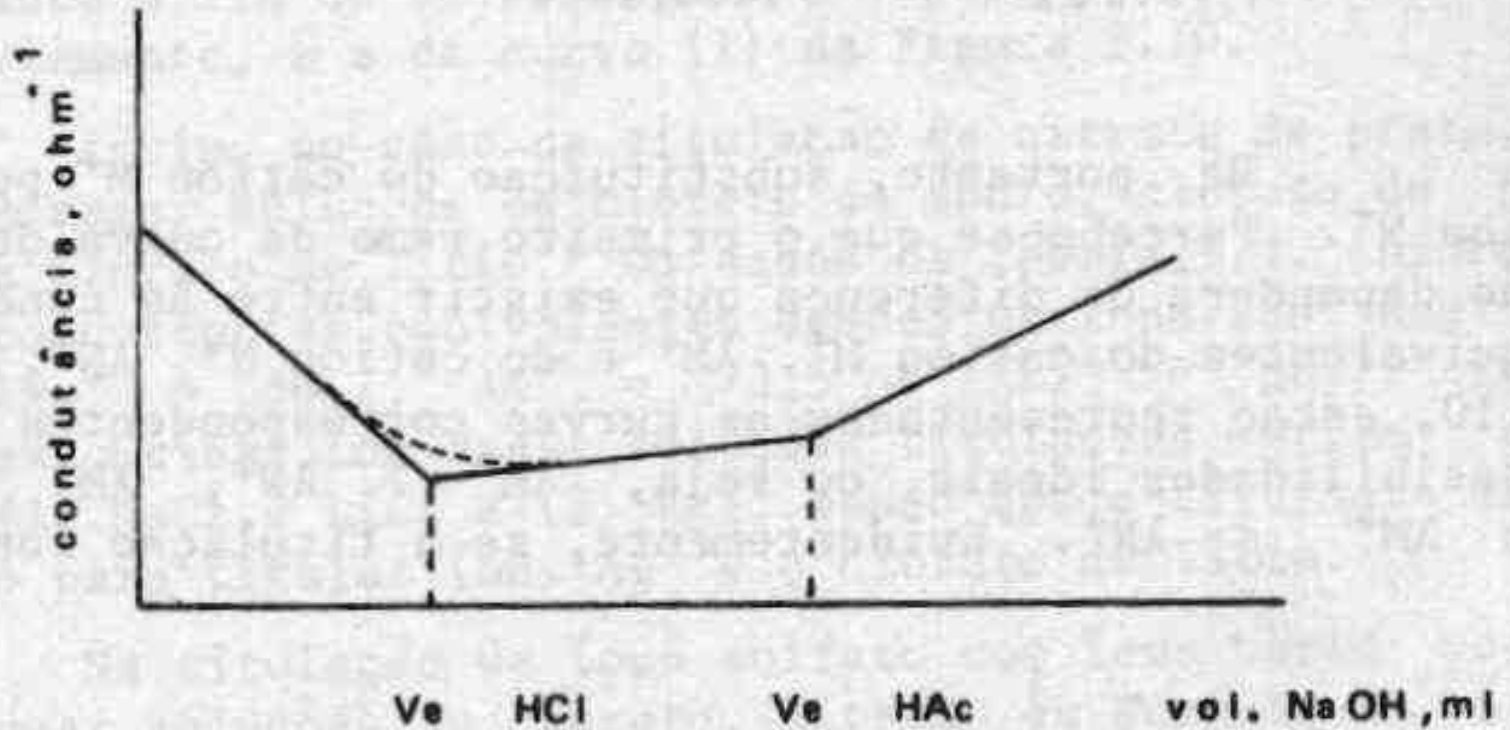
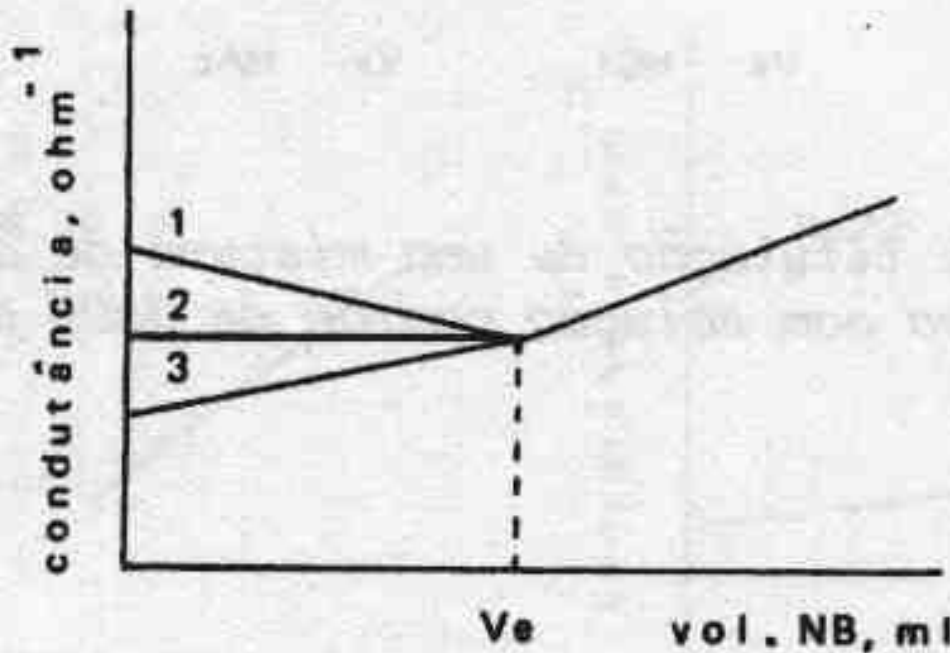
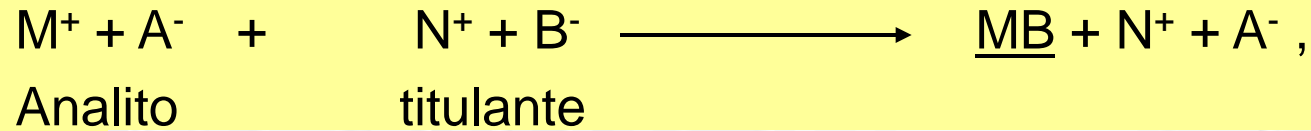


Fig.3.9. Curva de titulação de uma mistura de ácido clorídrico e ácido acético com solução padrão de NaOH dez vezes mais concentrada.

# Titulações condutométricas envolvendo reações de precipitação. Ex.: MA com NB

A partir da adição de 1 mL da solução de  $\text{Ag}^+$ , teríamos o seguinte resultado:



$$(1) \quad \lambda \text{M}^+ > \lambda \text{N}^+$$

$$(2) \quad \lambda \text{M}^+ = \lambda \text{N}^+$$

$$(3) \quad \lambda \text{M}^+ < \lambda \text{N}^+$$