

ANÁLISE INSTRUMENTAL

- **CONDUTIMETRIA**

- Prof. Dr. Antônio Aarão Serra
- Profa. Dra. Jayne Carlos de Souza Barboza

CONDUTIMETRIA

- **PLANO DE AULA**
 - **INTRODUÇÃO**
 - **MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE**
 - **CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)**
 - **EXERCÍCIOS**
 - **TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS**

CONDUTIMETRIA

INTRODUÇÃO

(ver os sites)

- <https://www.youtube.com/watch?v=tKEO9vHkcM4> Acesso: 22/08/2019(Condutimetria Parte I)
- <https://www.youtube.com/watch?v=edkRqakcmz8> Acesso: 22/08/2019(Condutimetria Parte II)
- <https://www.youtube.com/watch?v=YGkErvNdrV8> Acesso 22/08/2019 (Condutimetria Parte III) Condutimetria direta
- <https://www.youtube.com/watch?v=Otsm5GJGlcQ> Acesso 22/08/2019 (Condutimetria Parte IV) Titulação
- <https://www.youtube.com/watch?v=lvUlpaNNMnU> Acesso 22/08/2019 (Condutimetria Planilha no excel)

INTRODUÇÃO

- **Definição:**
- A **condutimetria** é um método de análise que se fundamenta na medida da condutividade elétrica de uma solução eletrolítica.
- A **condução da eletricidade através das soluções iônicas** ocorre devido à migração de íons, durante a aplicação de um **potencial de corrente alternada**.
- Os valores das resistências medidas obedecem a 1ª lei de Ohm, isto é, **$E = I.R$ (ou $V = R.I$)**.
- A **condutância** das soluções eletrolíticas pode ser determinada por medida direta ou indireta (titulação).

INTRODUÇÃO

- **RELAÇÕES E TERMOS IMPORTANTES**
- Lei de Ohm estabelece que a corrente (**I**) em (amperes) que flui num condutor é diretamente proporcional a força eletromotriz aplicada (**E**) em (volt) e inversamente proporcional à resistência (**R**) em (ohm) do condutor:

$$I = E/R$$

- A recíproca da resistência é chamada de **condutância (G ou L)** ela é medida em **ohms recíproca (ohms⁻¹)**; para esta unidade foi proposto o nome de **simens (S)**. A **resistência** de uma amostra de material homogêneo cujo distância entre as placas é **d** e a área das placas é **A** é dada por:
 - $R = \rho \cdot d/A$
- ρ (**RÔ**) = Resistividade (antigamente resistência específica)

INTRODUÇÃO

- **RELAÇÕES E TERMOS IMPORTANTES**

- Onde ρ é uma propriedade característica do material chamada de **resistividade** (antigamente **resistência específica**). Em unidade SI, d e A serão dados respectivamente em metros e metros quadrados, de modo que ρ se refere a um metro cúbico de material e

$$\rho = R.A/d$$

- é medido em **ohm . metro**. Até o presente, as medidas de **resistividade** têm sido apresentada em termos de um centímetro cúbico de substância, dando-se ρ em unidade de **ohm.cm**. A recíproca da **resistividade** é a **condutividade**, k (**KAPA**) (chamada de **condutância específica**) que, em unidade SI, é **condutância** de um metro cúbico da substância e tem as unidades de **ohm⁻¹.m⁻¹** (ou **S.m⁻¹**), mas se ρ for medido em **ohm.cm**, k será medido em **ohm⁻¹.cm⁻¹** (ou **S.cm⁻¹**).

INTRODUÇÃO

- **RELAÇÕES E TERMOS IMPORTANTES**
- A **condutividade** de uma solução eletrolítica a qualquer temperatura depende somente dos **íons presentes** e da **sua concentração**.
- Quando uma solução de um eletrólito é diluída, a **condutividade decresce** porque **menos íons estão presentes por cm^3 da solução que carrega a corrente**.
- Se toda a solução for colocada entre dois eletrodos com afastamento de **1cm** num frasco bastante grande para conter toda a solução, a **condutância diminuirá** à medida que a solução for diluída. Isto se deve fortemente à **diminuição dos efeitos interiônicos**, no caso dos **eletrólitos fortes**, e a um **aumento do grau de dissociação**, no caso dos **eletrólitos fracos**.

INTRODUÇÃO

- **RELAÇÕES E TERMOS IMPORTANTES**
- A **condutividade molar (Λ)(LAMBDA)** de um eletrólito é definida como a condutividade dividida a um mol e é dada por:

$$\Lambda = 1000k/C = k \cdot 1000V$$

- Onde **C** é a **concentração da solução em mol por dm³** e **V** é a diluição em dm³ (ex. número de dm³ que contém um mol).
- É claro que desde que **k** tem dimensões de **S.cm⁻¹**, as unidades de **Λ** são **S cm².mol⁻¹**, ou, em unidades **SI**. **Sm².mol⁻¹**.

INTRODUÇÃO

- **RELAÇÕES E TERMOS IMPORTANTES**
- No caso de eletrólito fortes, a condutividade molar aumenta à medida que a diluição é aumentada, mas ela parece aproximar-se de um valor limite conhecido como **condutividade molar á diluição infinita** (Λ_{∞}); esta quantidade é descrita como (Λ_0) quando se considera a concentração em vez da diluição.
- A quantidade (Λ_0) pode ser determinada por extrapolação no caso das soluções diluídas de eletrólitos fortes.

INTRODUÇÃO

- **RELAÇÕES E TERMOS IMPORTANTES**
- No caso de eletrólitos fracos, o método da **extrapolação** não pode ser utilizado para determinação de (Λ_o) , mas este pode ser computado a partir das **condutividades molares à diluição infinita** dos respectivos íons usando-se a “lei da migração independente de íons”: à diluição infinita, os íons são independentes uns dos outros e cada um contribui com a sua parte para a condutividade total, portanto:

$$\Lambda_o = \Lambda_o(\text{Cation}) + \Lambda_o(\text{Anion})$$

- Onde $\Lambda_o(\text{Cation})$ e $\Lambda_o(\text{Anion})$ são as **condutividades iônicas molares à diluição infinita** do cátion e do ânion.

INTRODUÇÃO

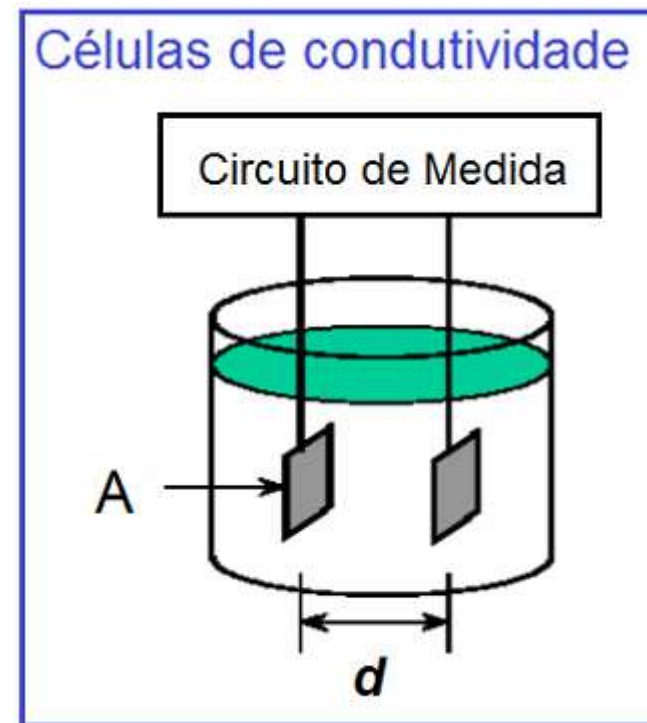
- **RELAÇÕES E TERMOS IMPORTANTES**
- A **resistência (R)** é proporcional à distância **d** e inversamente proporcional à área **A**.
- Duas placas de platina planas e paralelas de superfície **A (cm²)** recoberta de negro de platina e afastadas por um distância **d**.

Lei de Ohm

$$E = I \cdot R$$
$$R = \rho \frac{d}{A}$$

ρ (rô) **Resistividade Específica**

I = Corrente



INTRODUÇÃO

- **RELAÇÕES E TERMOS IMPORTANTES**
- **$L=1/R$ (L=Condutância)**
- **$R=\rho.(d/A)$ (ρ =Resistividade específica)**
- **$\kappa=1/\rho$ (κ =Condutividade específica)**
- **$L=1/R=(1/\rho)(A/d)$ (R=Resistência)**
- **$L= \kappa (A/d)$**

INTRODUÇÃO

- **RELAÇÕES E TERMOS IMPORTANTES**
- **Condutância Equivalente (Λ)(Lambda)**
- **C=concentração**
- **C= n de equivalente/Volume(litros)**
- **Se é $d=1\text{cm}^2$ (distância das placas)**
- **C= 1Equivalente/Volume em cm^3**
- **C=1000/Volume em cm^3**
- **V=1000/C (V=volume)**
- **V=d.A se $d=1\text{cm}^2$ então V=A**

INTRODUÇÃO

- **RELAÇÕES E TERMOS IMPORTANTES**
- **Condutância Equivalente (Λ)(Lambda)**
- **Sabemos que: $L=k(A/d)$**
- **Sabemos que: $V=1000/C$**
- **Sabemos que: $V=A$**
- **Queremos saber Λ**
- **Basta substituir L por Λ**
- **$\Lambda = k(A/d)$**
- **$\Lambda=k1000/C$**

INTRODUÇÃO

- **RELAÇÕES E TERMOS IMPORTANTES**
- **A condutância (L) é o inverso da Resistência (R).**
- **A condutância (L) é diretamente proporcional à área A e inversamente proporcional à d.**
- **k (KAPA) é a condutância específica = Condutividade**

$$L = \frac{1}{R} \quad \kappa = L \cdot \frac{d}{A}$$

$$L = \kappa \cdot \frac{A}{d}$$

INTRODUÇÃO

- **RELAÇÕES E TERMOS IMPORTANTES**

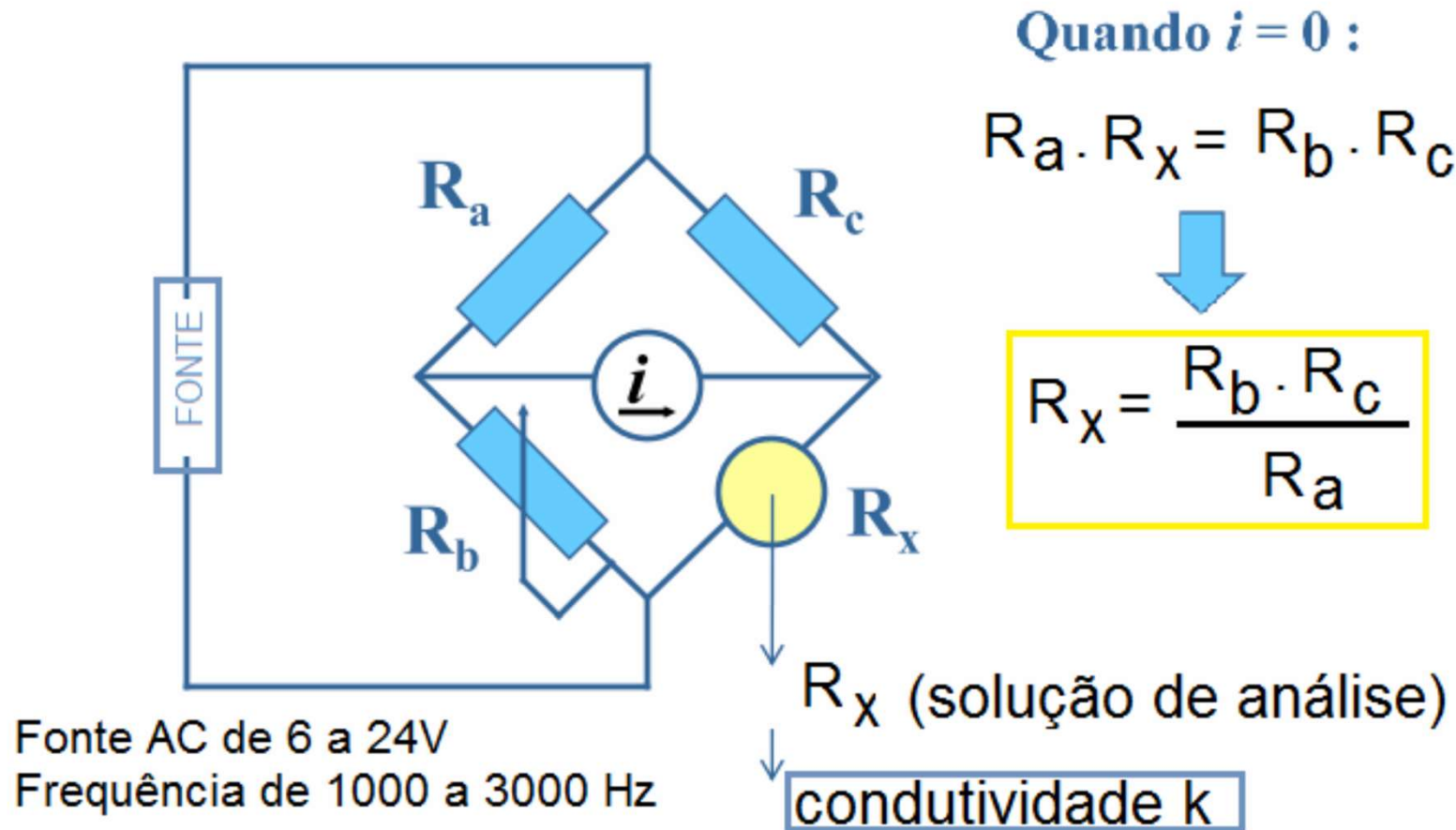
		Unidades
R	Resistência	Ω (ohm)
d	distância	cm
A	área	cm ²
ρ	Resist. específica	$\Omega \cdot \text{cm}$
L	Condutância	Ω^{-1} ou S (siemens)
κ	Condutância específica ou condutividade	S \cdot cm ⁻¹

CONDUTIMETRIA

MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

PONTE DE WHEATSTONE



MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

- **PONTE DE WHEATSTONE (Explicação)**
- Para medir a condutividade de uma solução ela é posta numa célula cuja constante tenha sido determinada por calibração com uma solução de condutividade exatamente conhecida (Ex.: uma solução de KCl).
- A célula é colocada num dos braços do circuito de uma ponte de Wheatstone e a resistência é medida.
- Lembrando que as três resistências da ponte de Wheatstone tem valores conhecidos.
- A corrente usada é a alternada para evitar erros.

MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

- MEDIDAS CONDUTOMÉTRICAS DIRETAS
- Determinação da constante de célula.
- Alguns eletrodos apresentam informações sobre a constante da célula.
- A relação d/A é constante para a uma determinada célula.
- Na prática para determinação da constante da célula, faz-se uso de soluções padrões cujas condutividades a 25°C sejam bem estabelecidas. Em geral usa-se soluções padrões de **KCl**.

MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

• CONDUTÂNCIA EXPECÍFICA KCl

Condutância específica de soluções de cloreto de potássio ($S \cdot cm^{-1}$)

KCl (mol/L)	0 °C	10 °C	18 °C	20 °C	25 °C
1	0,06541	0,09319	0,09822	0,10207	0,11180
0,1	0,00715	0,00933	0,01119	0,01167	0,01288
0,01	0,000776	0,001020	0,001225	0,001278	0,001413

KCl (74,5g/mol)

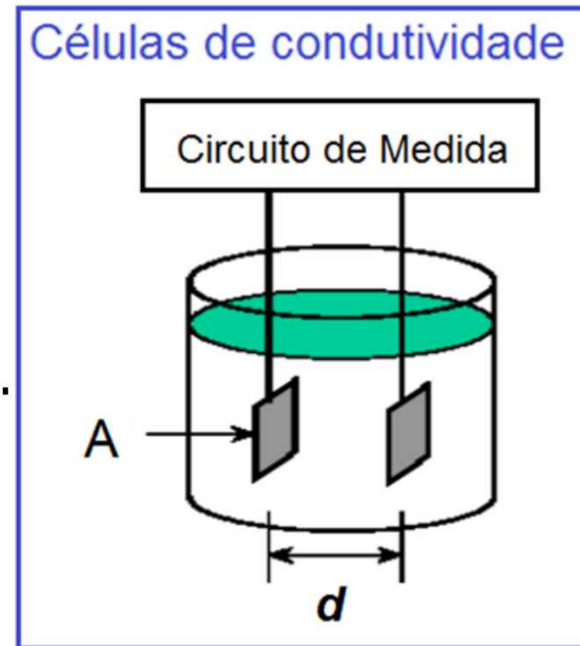


MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL
- 1) Calibração do eletrodo
- 2) Fazer a leitura da condutividade das águas:
 - Água deionizada:
 - Água ultra pura:
 - Água da torneira:
 - Água de bateria:

MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

- **POTENCIAL DE CORRENTE**
- **Metodos Eletroanalíticos: CONDUTIMETRIA**
- **Potencial de corrente: O que ocorre quando aplicamos uma diferença de potencial (fem) em uma solução eletrolítica?**



MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

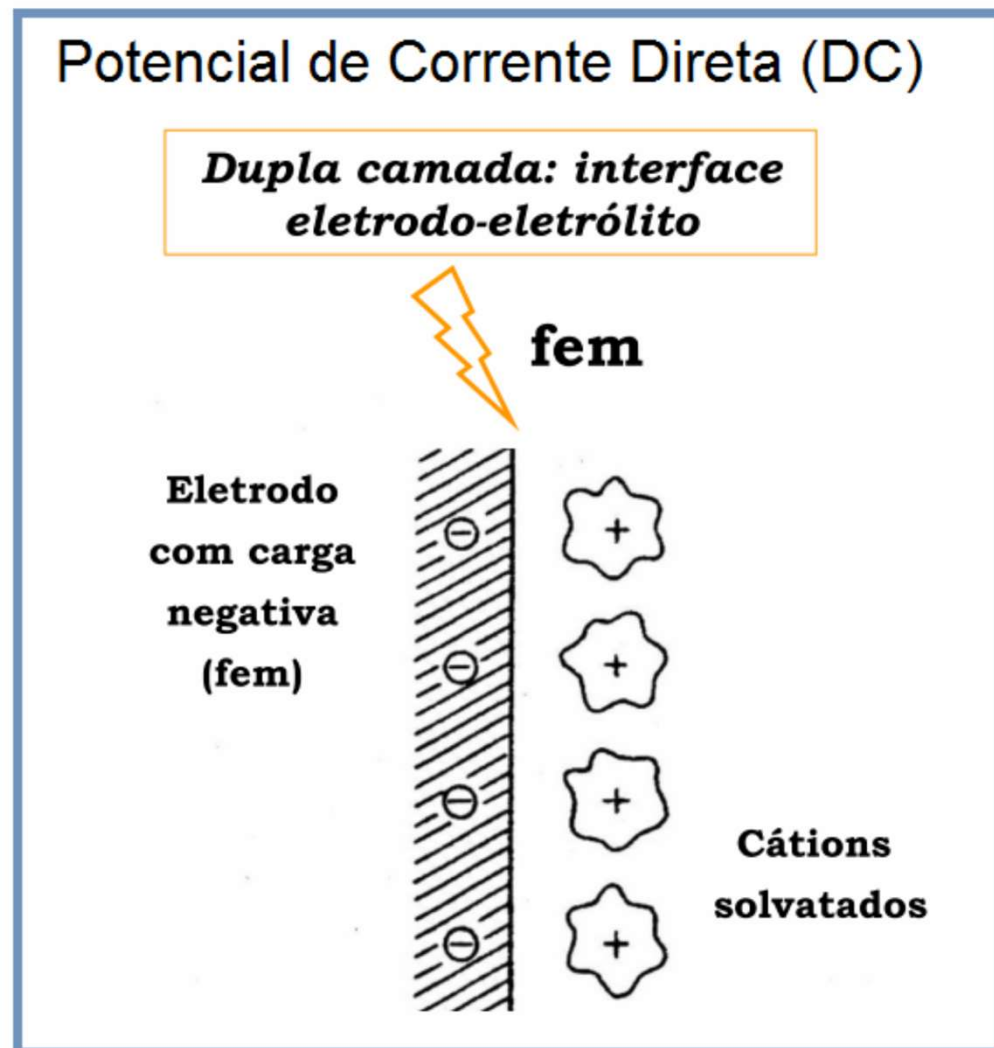
- MECANISMOS DE CONDUÇÃO DE CORRENTES
- Quando se aplica um força eletro motriz (fem) entre dois eletrodos imersos em uma solução iônica, a condução da corrente envolve a migração de íons através da solução, mas o mecanismo de condução de corrente difere conforme utiliza-se a corrente direta (Processo faradaicos) ou corrente alternada (Processo não faradaicos) .

MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

- PROCESSO FARADAICOS (C. DIRETA)
- CORRENTE DIRETA : **Processo faradaicos**
- Migração dos íons (**cátions**) ao eletrodo negativo e íons (**ânions**) ao eletrodo positivo.
- Oxidação no ânodo e redução no cátodo.
- Elétrons fluem pelo circuito externo.
- Alteração da solução
- Reação química – consumo do analito.

MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

- PROCESSO
- FARADAICO
- (C. DIRETA)

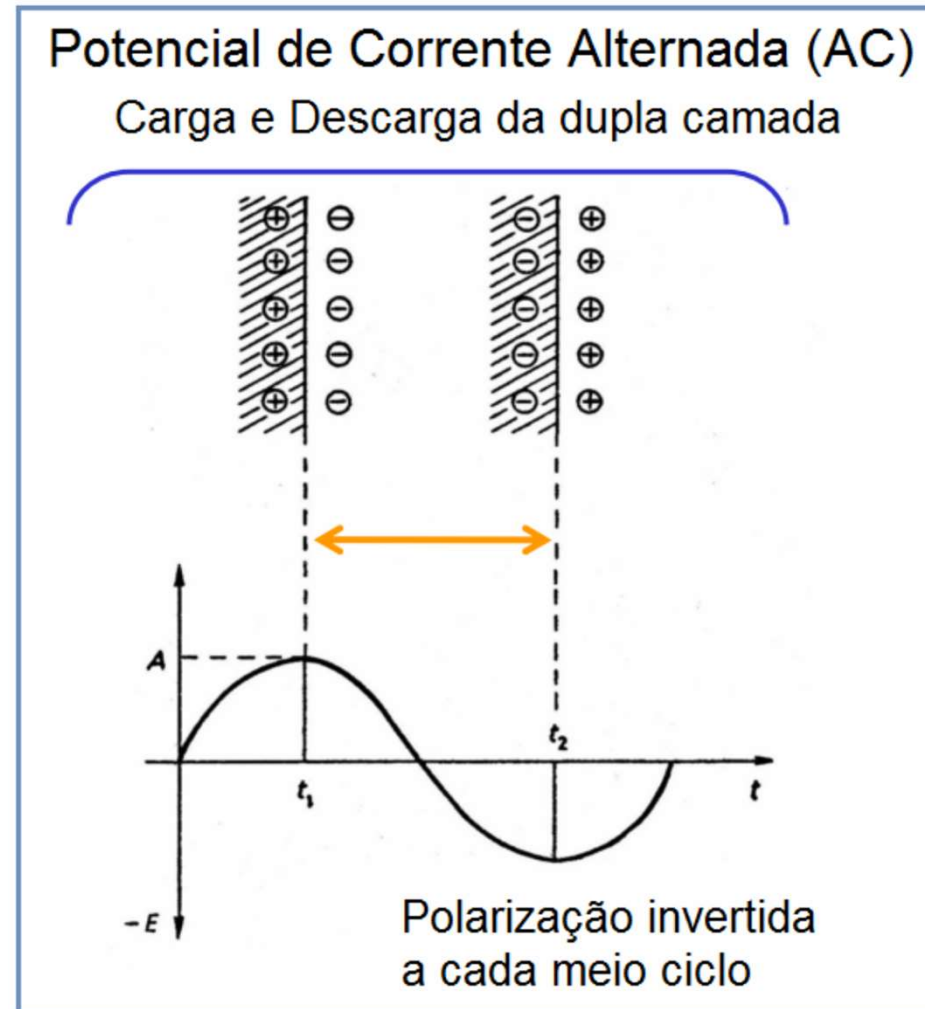


MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

- PROCESSOS NÃO-FARADAICOS (C. ALTERNADA)
- CORRENTE ALTERNADA: **Processos não-faradaicos.**
- Ocorre a inversão da direção rapidamente.
- Nenhum consumo de substância ocorre
- Minimização de processos eletro-solução.
- Não há reação: Consumo desprezível do analito.

MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

- PROCESSO
- NÃO FARADAICO
- (C. ALTERNADA)



MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

PRINCIPAIS FATORES QUE AFETAM A CONDUTIVIDADE

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

MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

- **CONDUTOMETRIA DIRETA (C. DIRETA)**
- Baseia-se na medida da condutância elétrica de soluções iônicas.
- **A condutância (L)** é a medida da corrente resultante da aplicação de uma **força eletromotriz (fem)** entre dois eletrodos.
- **Condutância (L):** é diretamente proporcional ao número de íons em solução
- **Aditiva:** Caráter não seletivo – Aplicação restrita.

MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

- **CONDUTOMETRIA INDIRETA (C. ALTERNADA)
CONDUTOMETRIA INDIRETA OU TITULAÇÃO
CONDUTOMÉTRICA**
- **Consiste em acompanhar a variação da condutância no curso da titulação (neutralização, precipitação ou complexação)**
- **O ponto final é assinalado por uma descontinuidade na curva de condutância versus volume de titulante.**
- **Diferença no valor da condutividade total.**
- **Amplo campo de aplicação.**

MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

- **CONDUTOMETRIA DIRETA (C. DIRETA)**
- Para que serve?
- Verificar a pureza de 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;
- Determinar a concentração de eletrólitos de soluções simples.

CONDUTOMETRIA DIRETA

- (C. DIRETA) APLICAÇÕES DA CONDUTOMETRIA DIRETA
- **Controle da pureza**
- Água pura ($0,055 \mu\text{Scm}^{-1}$)
- Água destilada ($0,5 \mu\text{Scm}^{-1}$)
- Água mineral ($30-700 \mu\text{Scm}^{-1}$)
- Água potável ($500 \mu\text{Scm}^{-1}$)
- Água doméstica ($500-800 \mu\text{Scm}^{-1}$)
- Água do mar ($56.000 \mu\text{Scm}^{-1}$)

CONDUTIMETRIA

CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

- 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 (k)** e da **concentração (C)** da substância na solução eletrolítica conforme:

CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

FÓRMULAS ÚTEIS

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{C} \quad \text{ou} \quad \Lambda_m = \frac{1000 \cdot \kappa}{C}$$

Usar C em mol/cm³

Usar C em mol/L

$$\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \quad \text{ou} \quad \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

κ Condutância específica
ou condutividade

$$\text{S cm}^{-1}$$

$$\left(\frac{\text{S cm}^{-1}}{\text{mol cm}^{-3}} \right)$$

CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

- **Grau de dissociação:** O grau de dissociação (α) representa a fração de moléculas que estão efetivamente dissociadas, a medida da condutividade pode ser utilizada como método para determinar α .

$$\alpha = \frac{\text{NÚMERO DE MOLÉCULAS DISSOCIADAS}}{\text{NÚMERO TOTAL DE MOLÉCULAS}}$$

α = Pode variar de 0 a 1

α = 0 (zéro) não há dissociassão

α = 1 (um) dissociação total

CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

- **HISTÓRICO**
- Em 1876, Friederich W. G. Kohlrausch (1840-1910) desenvolveu um novo método para **determinar a condutividade**, e descobriu que a **condutividade molar** das soluções aquosas de eletrólitos aumenta com a diluição, atingindo um valor limite.
- Somente em 1923, Debye e Hückel (e Onsager em 1925) tentaram a interpretação do comportamento dos eletrólitos fortes com sua famosa ***teoria da atração interiônica***.

CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

- **TEORIA DA ATRAÇÃO INTERIÔNICA**
- Quando a **solução está em repouso**, isto é, quando **não há diferença de potencial aplicada nos eletrodos**, cada íon é rodeado por uma “atmosfera” simétrica de íons de carga oposta. Quando é aplicada uma diferença de potencial, os íons iniciam sua migração para o eletrodo de carga oposta, enfrentando obstáculos que retardam seu movimento. Esta teoria considera duas causas identificáveis para o retardamento dos íons.
- **A primeira delas** é o denominado **efeito eletroforético** (o íon precisa mover-se contra uma corrente de íons de carga oposta que se encaminham ao outro eletrodo, considerando que íons transportam uma grande quantidade de moléculas de água e a fricção entre estes íons hidratados retarda sua migração).
- Quanto mais elevada for a concentração, maior será a aproximação entre e mais pronunciado será este efeito.

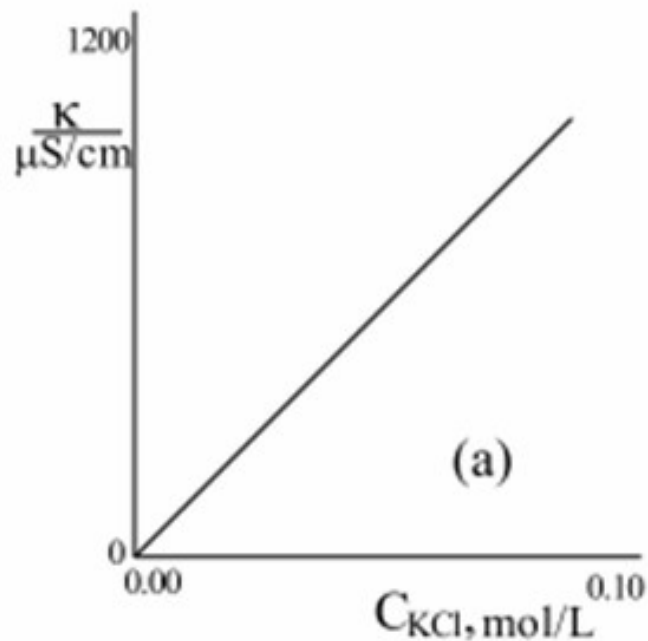
CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

- **TEORIA DA ATRAÇÃO INTERIÔNICA**
- **A segunda causa é chamada de efeito assimétrico (distensão) é o resultado da quebra da simetria da “atmosfera”.** Ao iniciar a migração o íon se afasta do centro da esfera de sua “atmosfera” iônica, deixando para trás mais íons pertencentes à esfera original.
- Ao menos, por um momento, desenvolver-se-á uma distribuição assimétrica de íons, e aqueles íons deixados para trás atrairão eletrostaticamente o íon considerado. Como esta força é oposta ao movimento, a migração do íon é retardada. Este efeito é tanto mais pronunciado quanto maior for a concentração da solução.

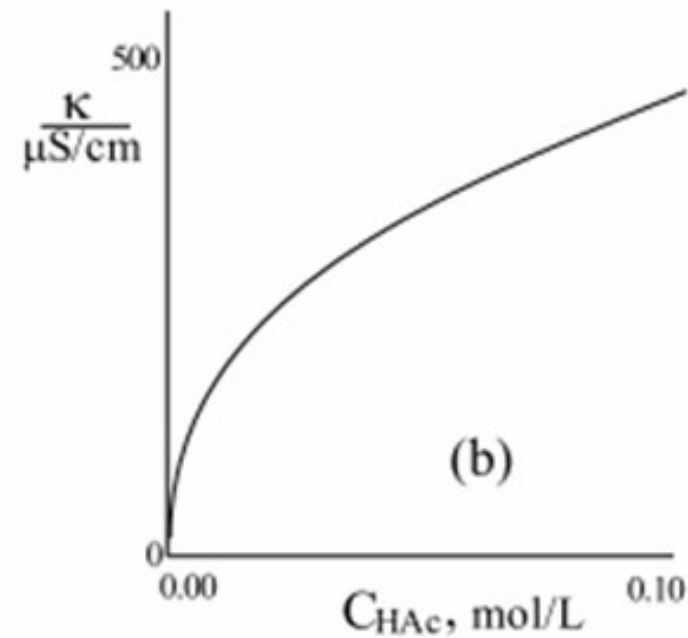
CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

CONDUTIVIDADE ELETRÓLITO FORTE E FRACO

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



Eletrólito fraco

CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

- **Kohlrausch concluiu que:**
- **Para eletrólitos fortes** Λ_∞ pode ser determinado extrapolando o gráfico da condutividade para níveis de baixa concentração (até concentração zero).
- **Para eletrólitos fracos** Λ_∞ este método não pode ser empregado porque não ocorre dissociação completa. Valores de Λ_∞ para **eletrólitos fracos** podem ser calculado através da lei de migração independente.

CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

- **Lei da Migração Independente de íons**
- **Cálculo das condutividades a partir das mobilidades iônicas**
- **Após prolongados e cuidadosos estudos da condutância de soluções a baixas concentrações. Kohlrausch verificou que as diferenças de condutividades molares entre pares de sais (com os mesmos cátions) são aproximadamente iguais.**

CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

- **Lei da Migração Independente de íons**
- **Cálculo das condutividades a partir das mobilidades iônicas**
- $\Lambda_\infty (\text{KCl}) - \Lambda_\infty (\text{NaCl}) = 130,1 - 109,0 = 21,1.$
- $\Lambda_\infty (\text{KNO}_3) - \Lambda_\infty (\text{NaNO}_3) = 126,3 - 105,3 = 21,0$
- Desses resultados e de outros semelhantes ele concluiu que a condutividade molar de um eletrólito é o somatório das condutividades dos íons componentes.

CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

LIMITE DA CONDUTIVIDADE MOLAR IÔNICA

- Quando a concentração do 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 tem comportamento independentes.

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

CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

- Λ_{∞}^+ e Λ_{∞}^- São as condutividades molares iônicas limites dos cátions e ânions, respectivamente a diluição infinita, é calculada a partir de suas mobilidades em diluição infinita.

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

CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

- 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.

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

CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)

- FÓRMULAS ÚTEIS

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

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - C}$$

- Ainda pode ser utilizadas as equações:

$$K = \Lambda \cdot \frac{d}{A}$$

$$K = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A}$$

$$\Lambda = \frac{1}{R}$$

$$\frac{d}{A} = \text{Constante da Célula}$$

CONDUTIMETRIA

EXERCÍCIOS

EXERCÍCIOS

- **Exercício.1:**
- **A condutividade molar do Ácido Acético 0,010 mol/L é 1,65mS.m².mol⁻¹. Qual a constante de acidez do ácido?**
- **Resolução:** (350 e 41 valores tabelados)
- **Conversão de unidade:**
- **1,65 mS.m².mol⁻¹ = 16,5 S.cm².mol⁻¹**

$$\Lambda = ? \quad \Lambda_{\infty} = \Lambda_{\infty}^{+} + \Lambda_{\infty}^{-}$$

- **Valores tabelados de condutividade infinita**

$$\Lambda_{\infty} = 350 + 41 = 391$$

EXERCÍCIOS

- **Exercício.1: Resolução (Cont.).**
- Para achar a Constante de equilíbrio, temos que achar o grau de dissociação ($\alpha = ?$)

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

- Substituindo: (391-valor determinado anteriormente)

$$\alpha = \frac{16,5}{391} = 0,042$$

EXERCÍCIOS

- **Exercício.1: Resolução (Cont.).**
- Sabendo que o ácido acético dissociado é:
- $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$
- **Início: $(C_i - C_i\alpha) \rightleftharpoons C_i\alpha + C_i\alpha$**

$$K_a = \frac{C_i^2 \cdot \alpha^2}{C_i(1-\alpha)} = \frac{C_i \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$

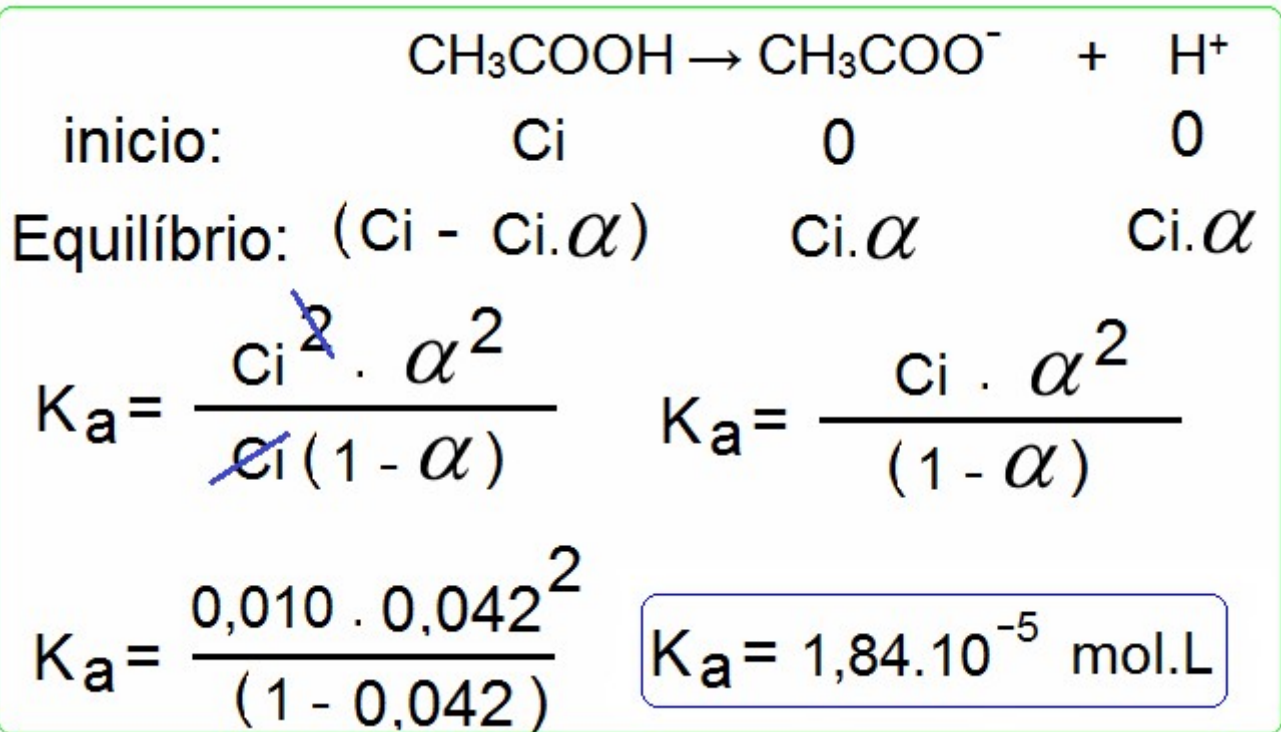
$$K_a = \frac{(0,010 \times 0,042)^2}{1 - 0,042} = 1,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}$$

EXERCÍCIOS

- Exercício.1: (Cont.): melhorando

$$\alpha = ?$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_\infty} \quad \alpha = \frac{16,5}{391} \quad \alpha = 0,042$$



EXERCÍCIOS

- **Exercício.2:**
- 2,4425g de ácido acético (MM=60,04g/mol) 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 500Ω. Calcular a **condutividade molar**, o grau e a constante de ionização. Sabendo que: $\Lambda_{\infty} = 390,7\Omega^{-1}\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$.
- **Resolução:**
- Concentração será:

$$C = \frac{2,4425\text{g}}{60,04\text{g}} = 0,04068\text{mol} / L$$

EXERCÍCIOS

- **Exercício.2: Resolução** A condutividade molar será:

$$\Lambda_m = ?$$
$$\Lambda_m = \frac{10^3}{c} \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{d}{A} \right) \Rightarrow \text{Constante da célula}$$
$$\Lambda_m = \frac{10^3 \kappa}{c} \quad \kappa = \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{d}{A} \right) \Rightarrow \text{Constante da célula}$$
$$\Lambda_m = \frac{10^3}{0,04068} \cdot \frac{1}{500} \cdot 0,150$$
$$\Lambda_m = 7,3746 \quad C = 0,04068 \text{ mol/L}$$

EXERCÍCIOS

- Exercício.2: Resolução

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

$$\Lambda_{\infty} = 350 + 41 \text{ VALORES TABELADOS}$$

$$\Lambda_{\infty} = 391$$

$$\alpha = ?$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{\infty}} \quad \alpha = \frac{7,3746}{391} \quad \alpha = 0,01886$$

EXERCÍCIOS

- **Exercício.2:** Resolução - Constante de ionização será:

$$K_a = ? \quad K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

$$K_a = \frac{0,01886^2 \cdot 0,04068}{(1 - 0,01886)}$$

$$K_a = 1,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}$$

EXERCÍCIOS

- **Exercício. 3:**
- Recomenda-se uma **constante da célula de 20,00 cm⁻¹** para um condutímetro comercial destinado a determinações de 1 a 18% de HCl.
- As respectivas condutâncias vão de 0,0630 até cerca de 0,750 S.cm⁻¹.
- Quais os valores de resistências abrangidos.

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A}$$

⇒ Constante da célula
20,00 cm⁻¹

EXERCÍCIOS

- Exercício. 3: Resolução

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot 20,00 \text{ cm}^{-1} \quad R = \frac{1}{\kappa} \cdot 20,00 \text{ cm}^{-1}$$
$$\kappa \ 0,0630 \text{ S.cm}^{-1} \quad R = \frac{1}{0,0630} \cdot \frac{20,00 \cancel{\text{cm}^{-1}}}{\cancel{\text{S.cm}^{-1}}} \quad R = 317 \ \Omega$$
$$\kappa \ 0,750 \text{ S.cm}^{-1} \quad R = \frac{1}{0,750} \cdot \frac{20,00 \cancel{\text{cm}^{-1}}}{\cancel{\text{S.cm}^{-1}}} \quad R = 26,66 \ \Omega$$

- As respectivas resistências vão de 26,66 a 317 ohm.

CONDUTIMETRIA

TITULAÇÕES

CONDUTOMÉTRICAS

TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **PRINCÍPIOS**
- A adição de um eletrólito a uma solução de outro eletrólito, sob condições que não levem a uma mudança apreciável do volume, **afetará a condutância à medida que ocorra uma reação iônica.**
- Se não ocorrer reação iônica, como na adição de um sal simples a outro (Ex.: KCl a NaNO_3), a **condutância simplesmente aumentará.**
- Se ocorrer reação iônica, a **condutância poderá aumentar ou diminuir**; assim a adição de uma base a um ácido forte a condutância diminui devido à substituição do íon hidrogênio de alta condutividade por outro cátion de condutividade mais baixa.

TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **PRINCÍPIOS**

- Este princípio sobre o qual se baseiam as titulações condutométricas (**Ex.: Substituição de íons de uma condutividade por íons de uma outra condutividade**).
- Vejamos agora como a condutância de uma solução de um **eletrólito forte $A^+ B^-$** mudará quando se adicionar um **reagente $C^+ B^-$** , admitindo-se que o cátion **A^+** (que é o íon a ser determinado) reaja com o íon **D^-** do reagente. Se o produto da reação **AD** for relativamente insolúvel ou apenas levemente ionizado, a reação poderá ser escrita com:



TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **PRINCÍPIOS**

- Assim a reação entre A^+ e íons D^- , os íons A^+ são substituídos por C^+ durante a titulação. A medida que a titulação progride, a condutância aumenta ou diminui, dependendo de ser a condutividade do íon C^+ maior ou menor do que a do íon A^+ .
- Durante o **progresso** de (neutrlizações, precipitações, etc.) pode esperar, em geral **mudanças na condutividade**, de modo que elas podem ser empregadas para **pontos finais e do progresso de reações**.

TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **PRINCÍPIOS**
- **A condutividade é medida após cada adição de um pequeno volume do reagente, e os pontos obtidos são postos num gráfico que consiste em duas linhas que se interceptam no ponto de equivalência.**
- **A exatidão do método é tanto maior quanto mais agudo for o ângulo de interseção e quanto mais pontos do gráfico caírem numa linha reta.**

TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **PRINCÍPIOS**
- O volume da solução não deverá mudar apreciavelmente; isto se consegue utilizando o reagente em solução 20 a 100 vezes mais concentrada do que a solução que está sendo titulada, sendo esta tão diluída quanto possível.

TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **PRINCÍPIOS**

- Quando um íon é trocado por outro, com diferença significativa em condutância equivalente; a troca destes por outros íons de menor condutância é a base da técnica de titulação condutométrica em meio aquoso.
- Reações de neutralização.
- Reação de precipitação.
- Reação de complexação.
- **Obs.:** -Os resultados não são tão exatos como por neutralização.

TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **Reações de Precipitação:** Pode ser empregada desde que não ocorram processos por de adsorção nos eletrodos e cinética lenta;
- **Redox:** Se necessário o emprego de tampão ou meio de elevada concentração de íons H^+ não é possível a aplicação.
- **Características: Títulações condutométricas**
 - Podem ser tituladas soluções diluídas (até $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$)

A VARIAÇÃO DA CONDUTÂNCIA DEVE SER SIGNIFICATIVA FRENTE À CONDUTÂNCIA TOTAL

- Erro de 10% em torno do ponto final
- Titulação de base fracas por ácidos fracos e vice verso (tarefa muito difícil por outras técnicas)

TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **PRINCÍPIOS**
- **PRINCIPAIS VANTAGENS:**
- Os métodos condutométricos podem ser aplicados em casos em que os métodos potenciométricos ou visuais falhem devido à solubilidade considerável ou hidrólise no ponto de equivalência.
- Os métodos condutométricos são exatos tanto em soluções diluídas como em concentradas.
- Podem ser empregados em soluções coloreidas

CONDUTIMETRIA

PRINCIPAIS TIPOS DE CURVAS

TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- Titulação: **Ácido Forte com Base Forte** : (Gráfico a)
- Diagrama : **$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$**

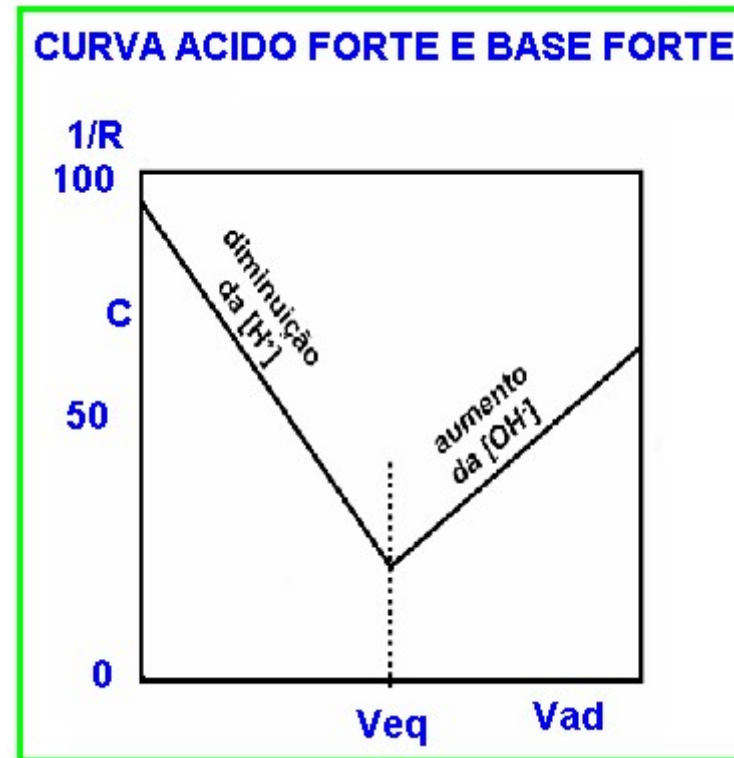
Início: Condutância cai
(H^+ subst. Na^+)

Ponto de Equivalência:
Condutância sobe
(HO^-)

$\text{H}^+ = 350$

$\text{Na}^+ = 40-80$

$\text{HO}^- = 198$



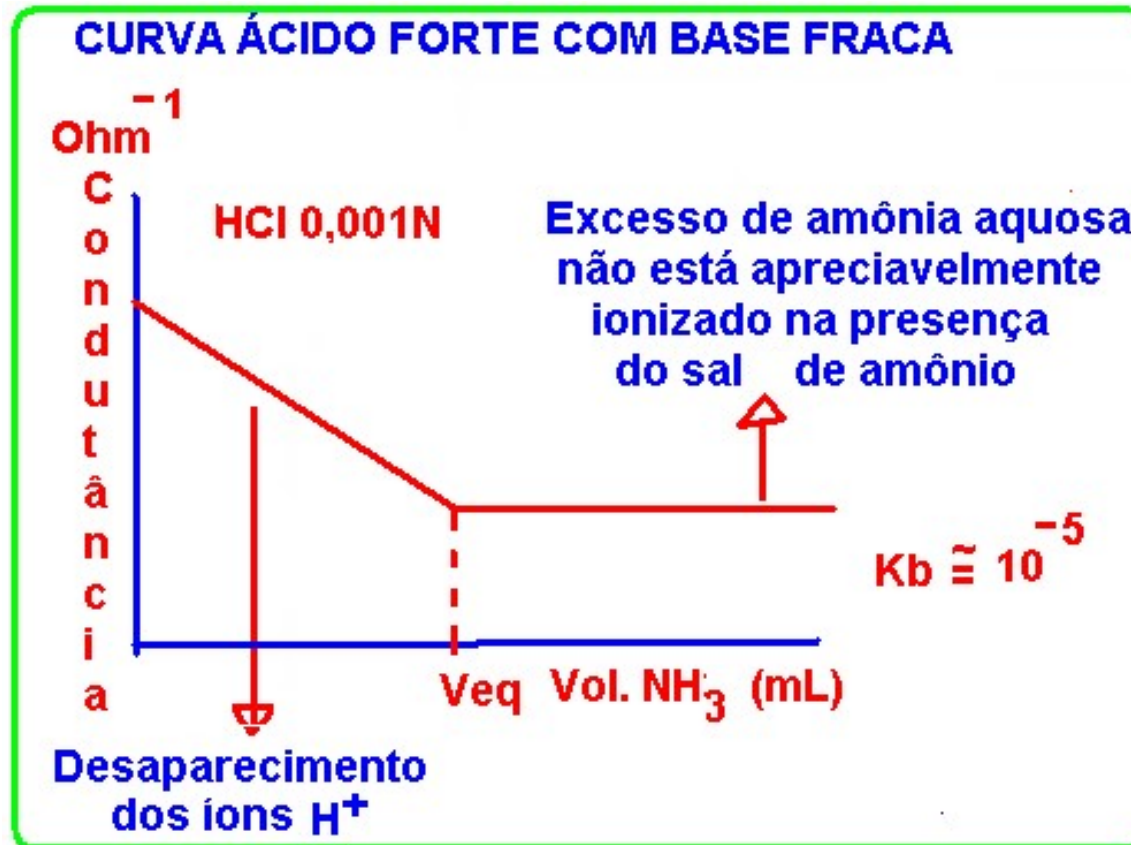
TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **Titulação: (Gráfico a - Anterior)**
- **Ácido Forte com Base Forte:**
- **Primeiro ramo (início) cai rapidamente porque há a substituição H^+ (cond. 350) pelo cátion adicionado (Cond. 40-80) até atingir o ponto de equivalência (PE)**
- **Segundo ramo (PE): sobe rapidamente por causa da grande condutividade dos íons HO^- (Cond. 198)**



TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- Titulação: Ácido Forte com base fraca: (Gráfico b)

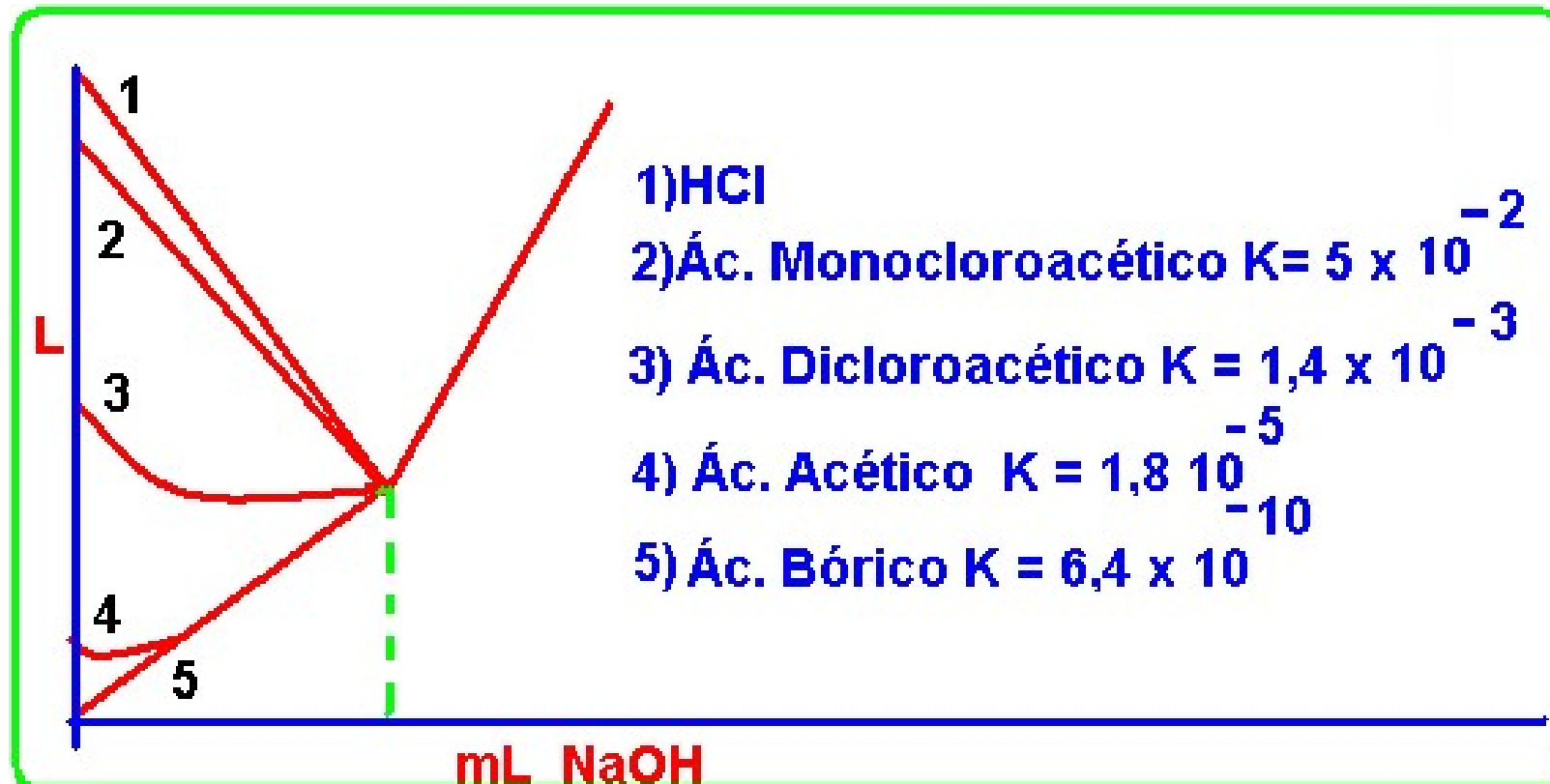


TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **Titulação: (Gráfico b - Anterior)**
- **Ácido Forte com base fraca:**
- **Primeiro ramo: refere-se ao desaparecimento de íons hidrogênios durante a neutralização.**
- **Segundo ramo: (Após o ponto Final) o gráfico torna-se horizontal porque existe amônia aquosa em excesso e esta não é apreciavelmente ionizado na presença de cloreto de amônio.**
 - **$\text{HCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+\text{Cl}^-$**

TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- Titulação: Acido fraco **com** Base forte: (Gráfico c)
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

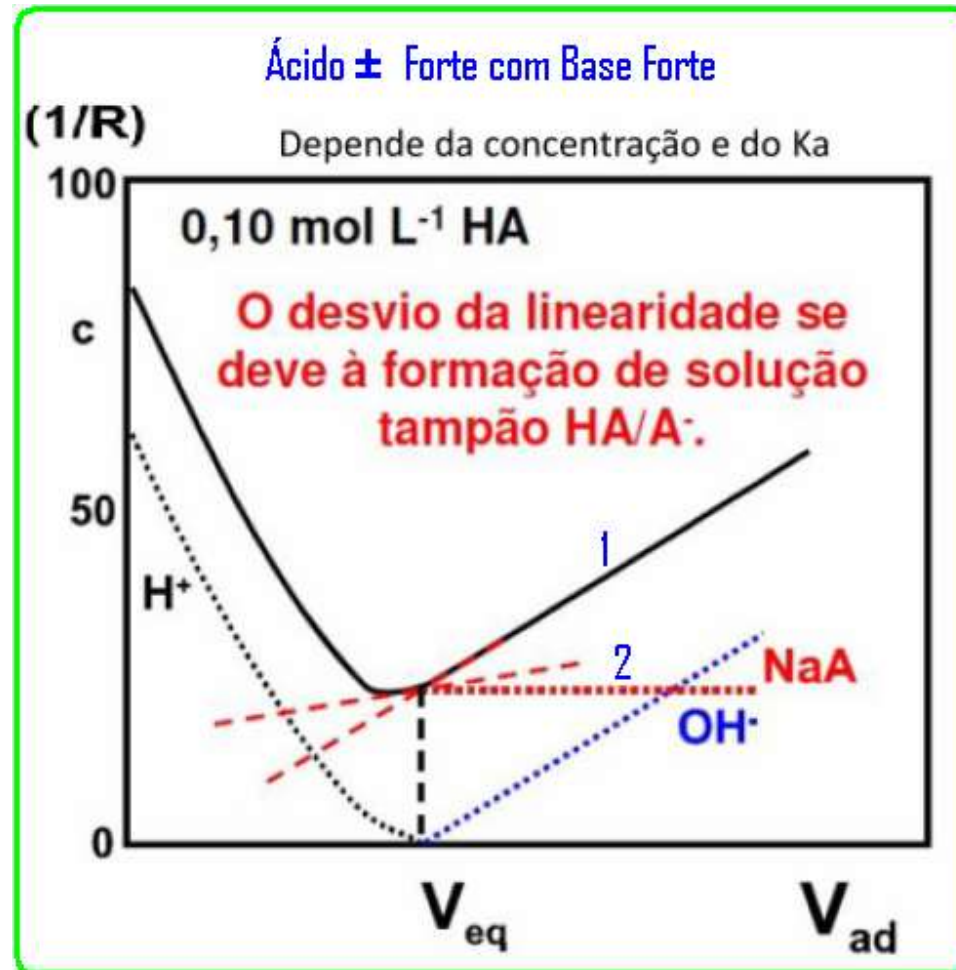


TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **Titulação: (Gráfico c - Anterior))**
- **Acido fraco com Base forte: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- \cdot \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$)**
- **O sal (acetato de sódio) tende a reprimir a ionização do ácido acético ainda presente, de maneira sua condutividade decresce.**
- **A concentração crescente do sal tenderá a produzir um aumento da condutância. Em consequência dessas influências opostas a curva da titulação pode ter um mínimo.**
- **A medida que a titulação segue outro desvio indefinido no ponto final (PF) o gráfico se tornará linear após todo ácido ter sido neutralizado.**

TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- Titulação: Ácido \pm Forte ($K=10^{-3}$) com base Forte: (Gráfico d) (Ex.: o-Nitrobenzóico)

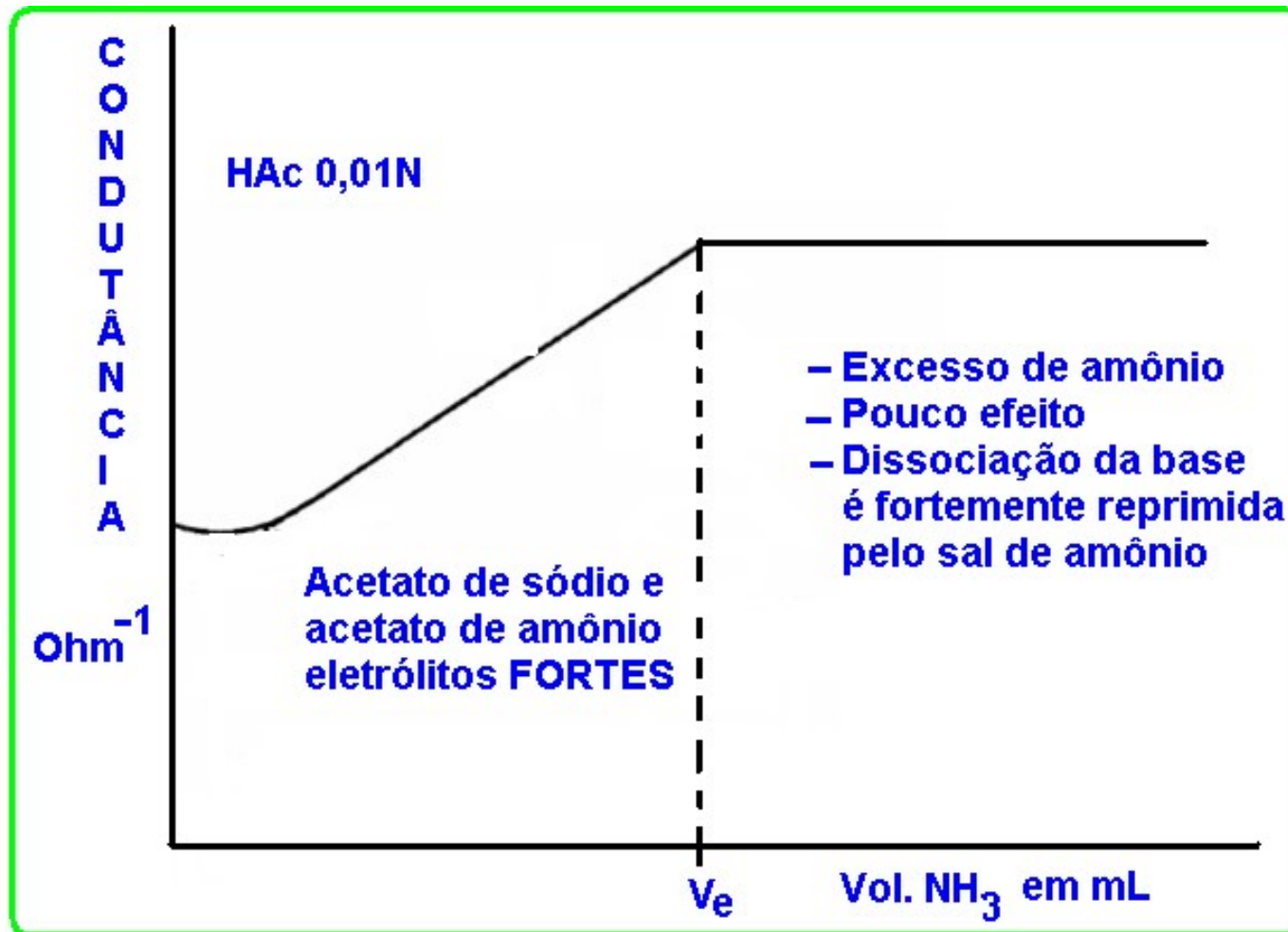


TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- Titulação: (Gráfico d - Anterior)
- Ácido ± Forte ($K=10^{-3}$) com base Forte:
- o-Nitrobenzoico + KOH \rightleftharpoons o-Nitrobenzoato- Na^+ + H_2O
- A influência do sal é menos pronunciada mas também teremos alguma dificuldade na localização do PF exato. Assim a curva (1) do gráfico d, a linha de neutralização é levemente curvada na vizinhança do PF. Há dois processos para determinar o PF:
- 1º Processo: O ácido é titulado com solução de amônia. Se o ponto final não puder ser obtido
- 2º Processo: o ácido é titulado com solução de KOH de menor concentração.
- Obs.: As duas curvas são praticamente idênticas até o ponto de neutralização e, após este obtém linhas retas cuja intersecção é o PF.

TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

Titulação: ácido fraco **com** base fraca (Curva e)



TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

Titulação: (Curva e - Anterior)

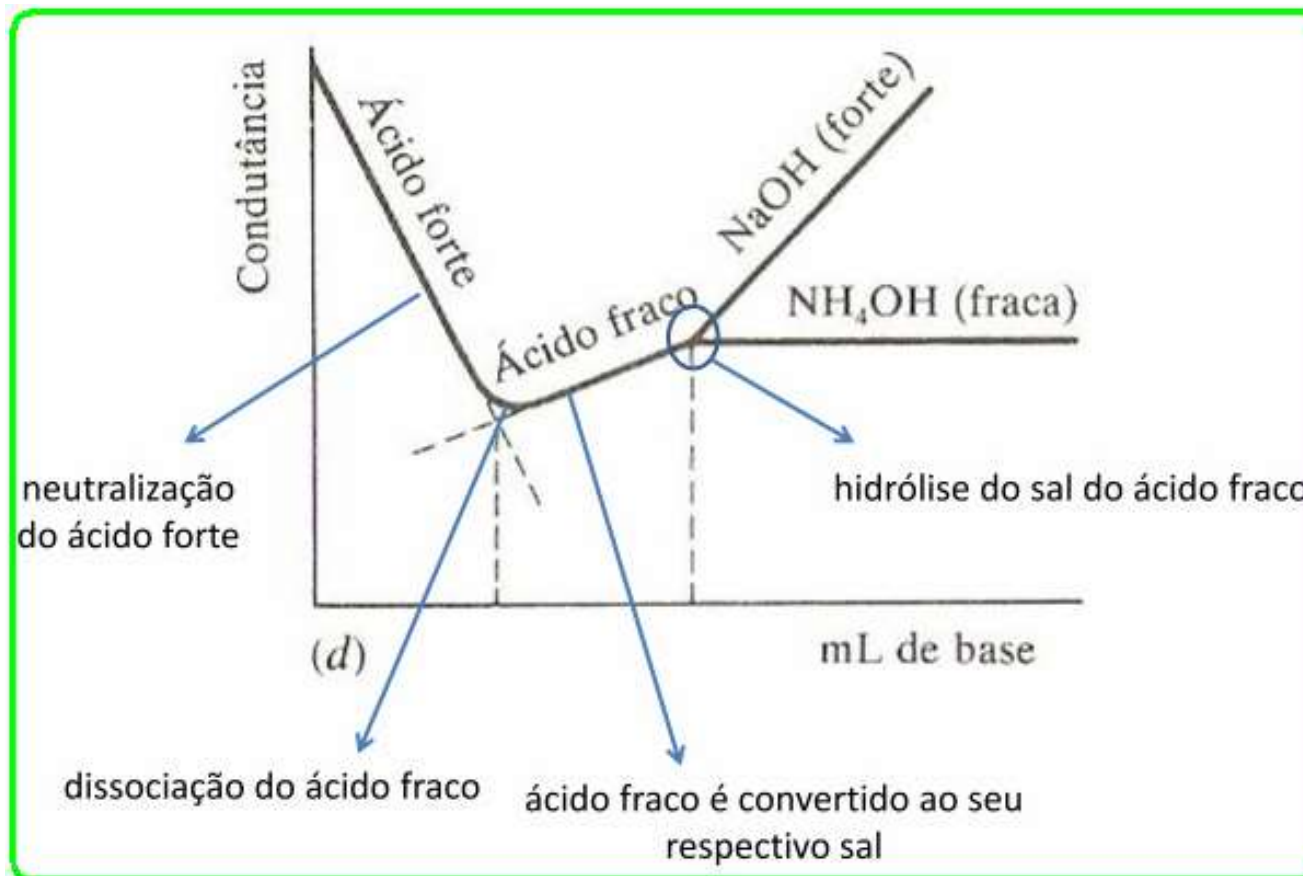
ácido fraco com base fraca



- **Ácido acético (0,03M) e NH₄OH (0,0973M)**
- **A curva de neutralização até o PE é semelhante a que se obtém com NaOH, porque tanto o acetato de amônio com o sódio são eletrólitos fortes. Após o PE um excesso de solução de amônia aquosa tem pouco efeito sobre a condutividade, porque sua dissociação é reprimida pelo sal de amônio presente na solução.**
- **As vantagens do uso de base forte são que o PF é mais facilmente detectado e que em solução diluídas pode espessar o efeito do dióxido de carbono.**

TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

Titulação: Mistura de **Ácido Forte** e **ácido fraco** com **Base Forte** (Gráfico f)



TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- Titulação: (Gráfico f - Anterior)
- Mistura de **Ácido Forte** com **ácido fraco** com **Base Forte**:
- **Primeiro ramo**: A condutância cai até que todo **ac. Forte** esteja neutralizado.
- **Segundo ramo**: A medida que o **ac. fraco** é convertido no seu sal, a curva sobe.
- **Terceiro ramo**: Sobe mais fortemente quando introduz excesso de HO^- .
- Os três ramos são linhas retas, exceto quando:
- - O aumento da dissociação do **ac. Fraco** resulta em arredondamento no primeiro PF.
- - Quando a hidrólise do sal do **ac. Fraco** causa arredondamento no segundo ponto PF.
- de base forte.

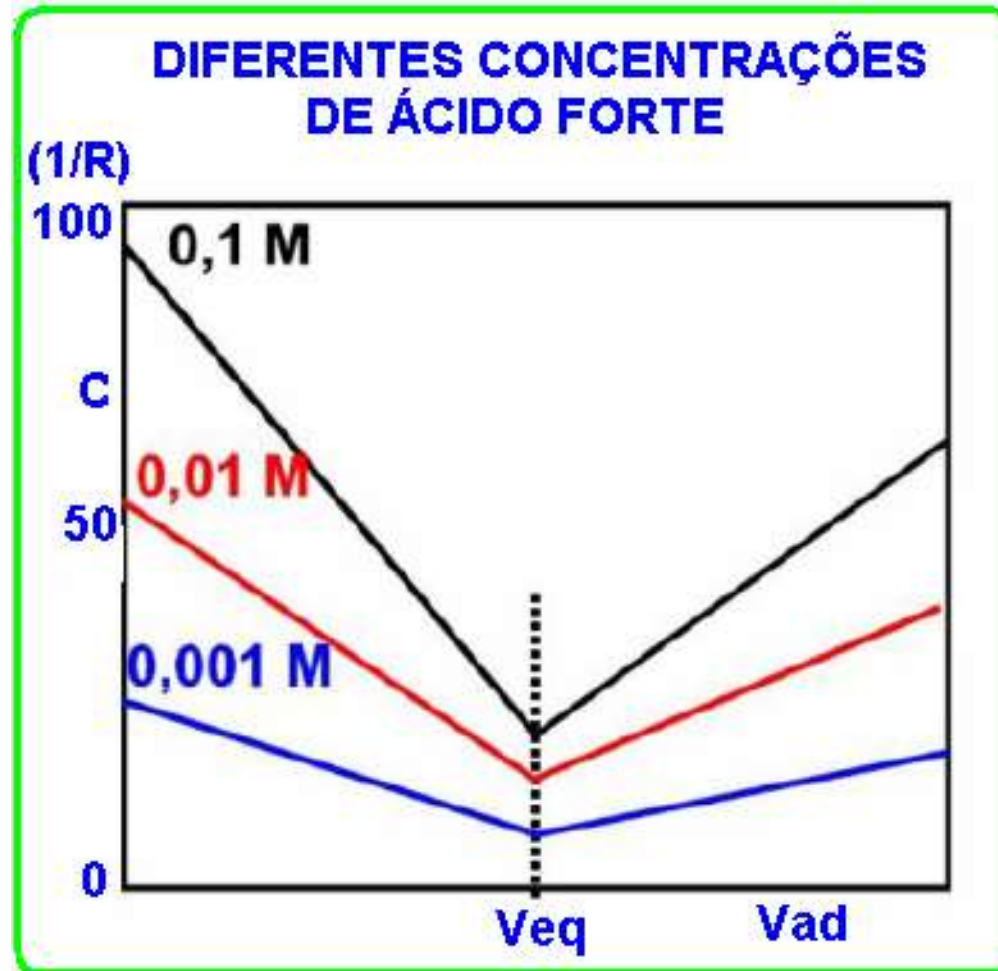
TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **Titulação:** (Gráfico f - Anterior)
(Cont.)
- **Obs.:** Usualmente uma extrapolação dos três ramos conduz a uma localização bem definida do PF.
- **Nota:** é preferível fazer a titulação com base fraca (solução aquosa de hidróxido de amônio) em vez

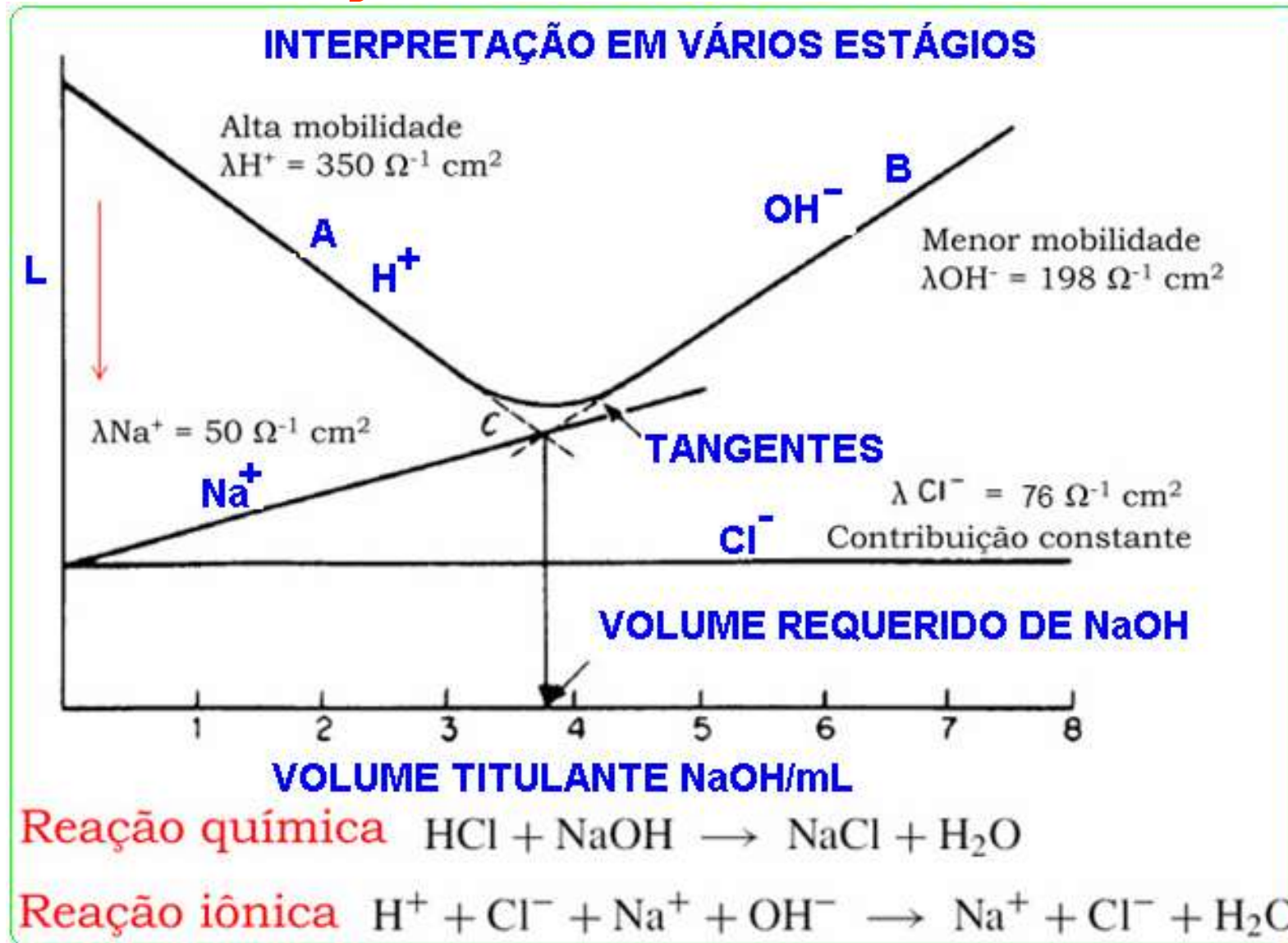
TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

Titulação: Ácido Forte com Base Forte em diferentes concentrações

Condutância
X
Volume



TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS



ELETRODOS E POTENCIOMETRIA

Bibliografias:

HARRIS, D. C. . *Análise Química Quantitativa*,
Sétima Edição, Itc (Livros Técnicos e
Científicos Editora Ltda), Rio de Janeiro,
(Tradução de 7th ed Quantitative Chemical
Analysis), 2008.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F. J. ; NIEMAN, T. A. .
Fundamentos de Química Analítica. (Tradução
da 8th ed. Norte Americana), Editora
Cengage Learning, 2008.

VOGEL. . *Análise Inorgânica Quantitativa*. Editora
Guanabara dois S.A., Rio de Janeiro, 1981.