

# 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 ( $\Lambda_m$ )**
  - **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 eletromatriz 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<sup>-1</sup>)**; 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:
  - $R = \rho \cdot d/A$
- $\rho$  (RÔ) = **Resistividade (antigamente resistência específica)**



# INTRODUÇÃO

- **RELAÇÕES E TERMOS IMPORTANTES**

- Onde  $\rho$  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  $\rho$  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  $\rho$  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<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>** (ou **S.m<sup>-1</sup>**), mas se  $\rho$  for medido em **ohm.cm**,  $k$  será medido em **ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>** (ou **S.cm<sup>-1</sup>**).

# 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  $\text{cm}^3$  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 ( $\Lambda$ )(LAMBDA)** de um eletrólito é definida como a condutividade dividida a um mol e é dada por:

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

- Onde **C** é a **concentração da solução em mol por dm<sup>3</sup>** e **V** é a **diluição em dm<sup>3</sup>** (ex. número de dm<sup>3</sup> que contém um mol).
- É claro que desde que **k** tem dimensões de **S.cm<sup>-1</sup>**, as unidades de  **$\Lambda$**  são **S cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>**, ou, em unidades **SI**. **Sm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>**.

# 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** ( $\Lambda_{\infty}$ ); esta quantidade é descrita como ( $\Lambda_0$ ) quando se considera a concentração em vez da diluição.
- A quantidade ( $\Lambda_0$ ) 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  $(\Lambda_o)$ , 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

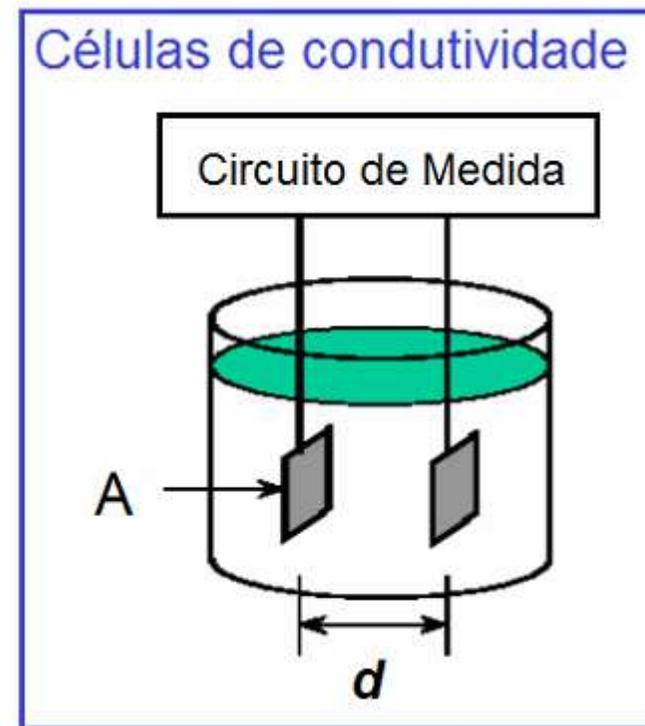
- **RELAÇÕES E TERMOS IMPORTANTES**
- A **resistência (R)** é proporcional à distância **d** e inversamente proporcional à área **A**.
- Duas placas de platina planas e paralelas de superfície **A (cm<sup>2</sup>)** recoberta de negro de platina e afastadas por um distância **d**.

**Lei de Ohm**

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

$\rho$  (rô) **Resistividade Específica**

**I = Corrente**



# INTRODUÇÃO

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

## INTRODUÇÃO

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

## INTRODUÇÃO

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

# 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
<b>R</b>	Resistência	$\Omega$ (ohm)
<b>d</b>	distância	cm
<b>A</b>	área	cm <sup>2</sup>
<b><math>\rho</math></b>	Resist. específica	$\Omega \cdot \text{cm}$
<b>L</b>	Condutância	$\Omega^{-1}$ ou S (siemens)
<b><math>\kappa</math></b>	Condutância específica ou condutividade	S $\cdot$ cm <sup>-1</sup>

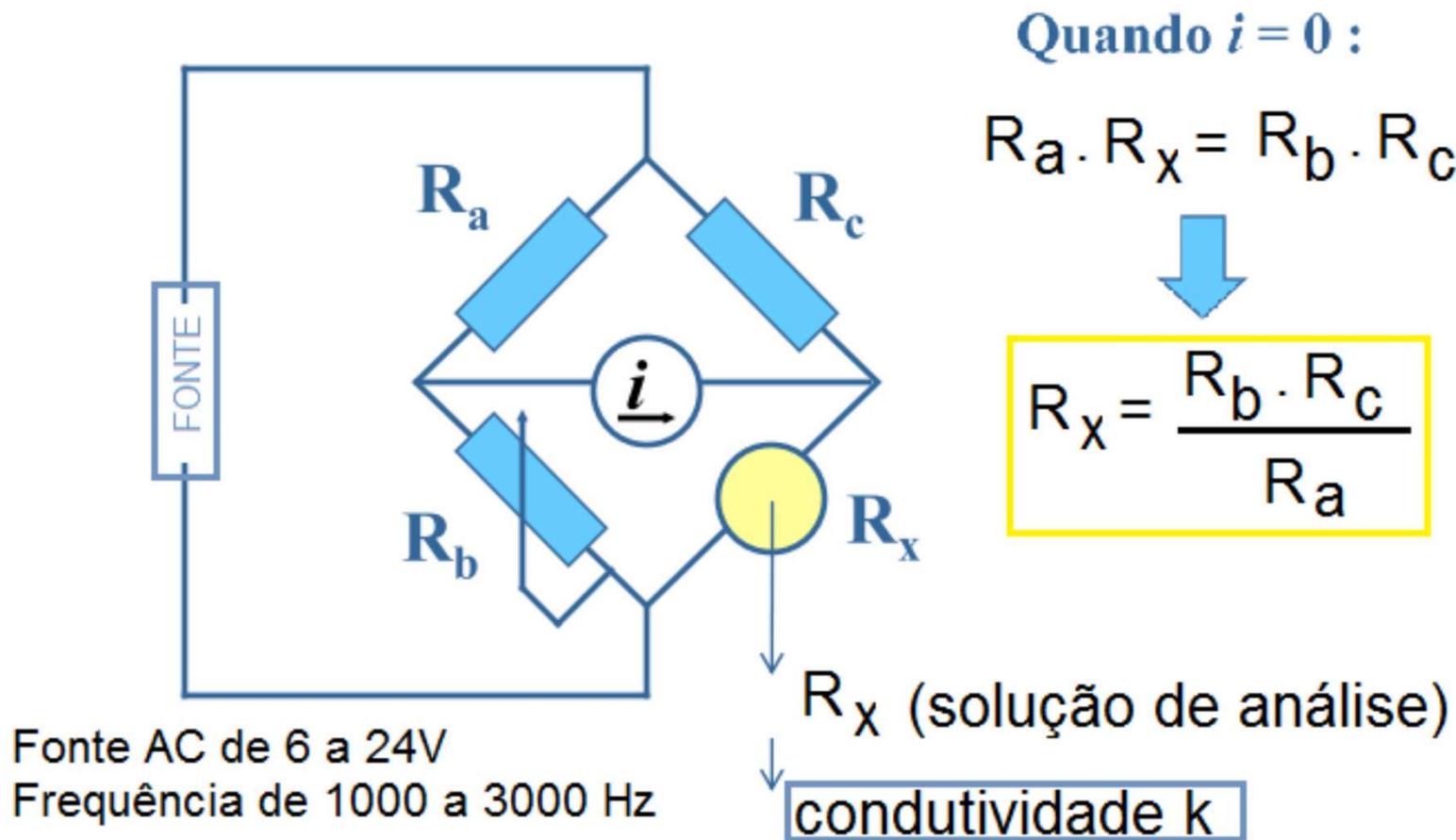


# CONDUTIMETRIA

## 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)





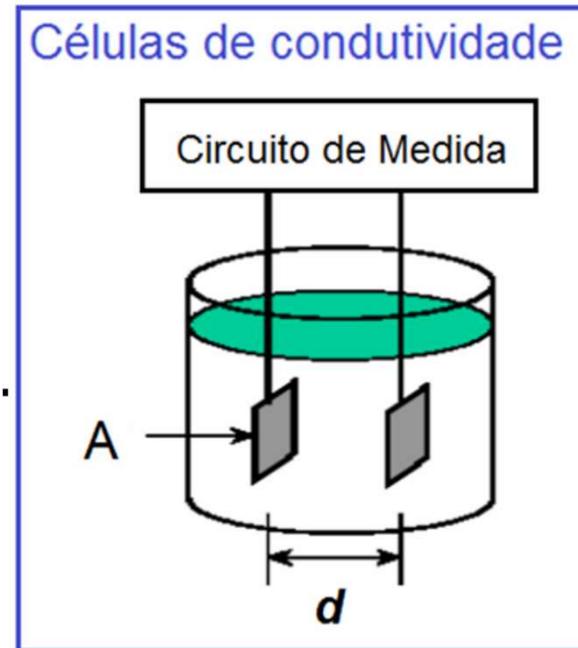
## MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

- 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) .



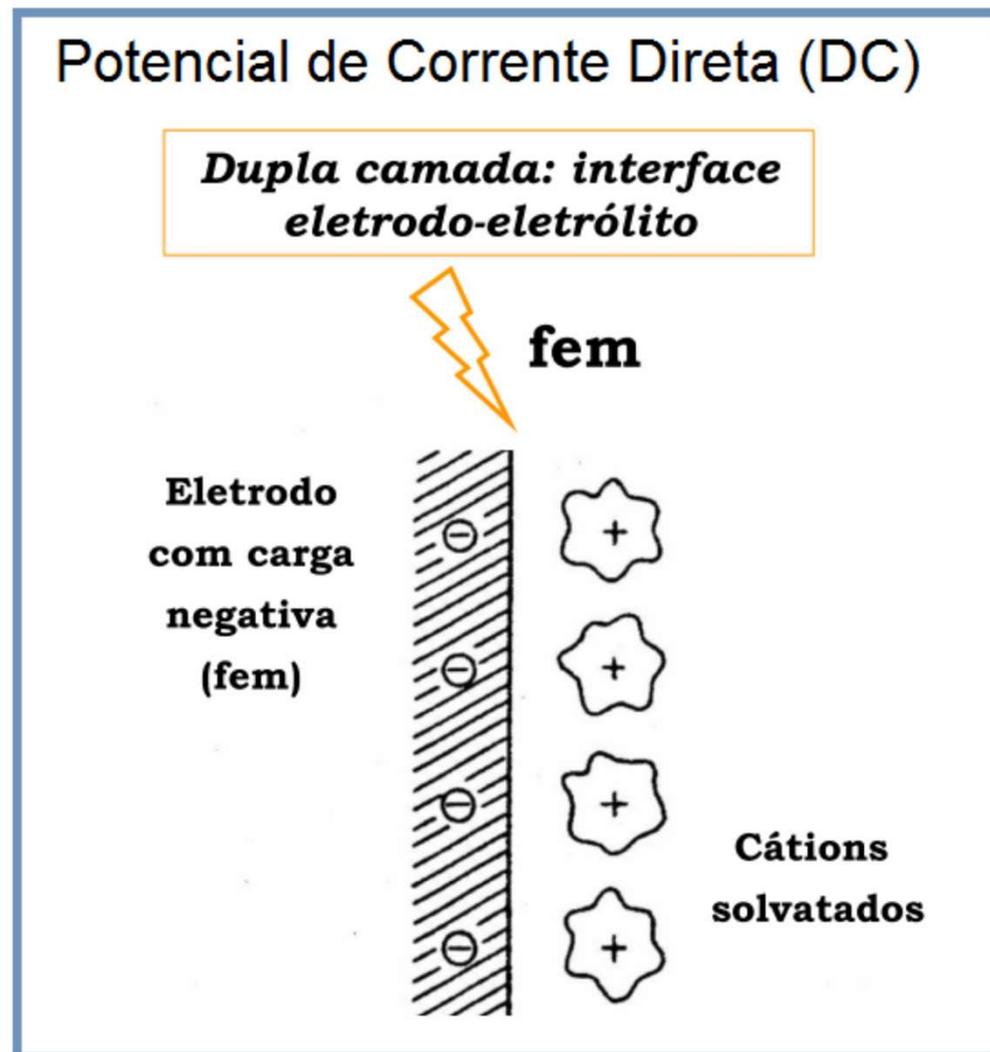
## MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

- 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)





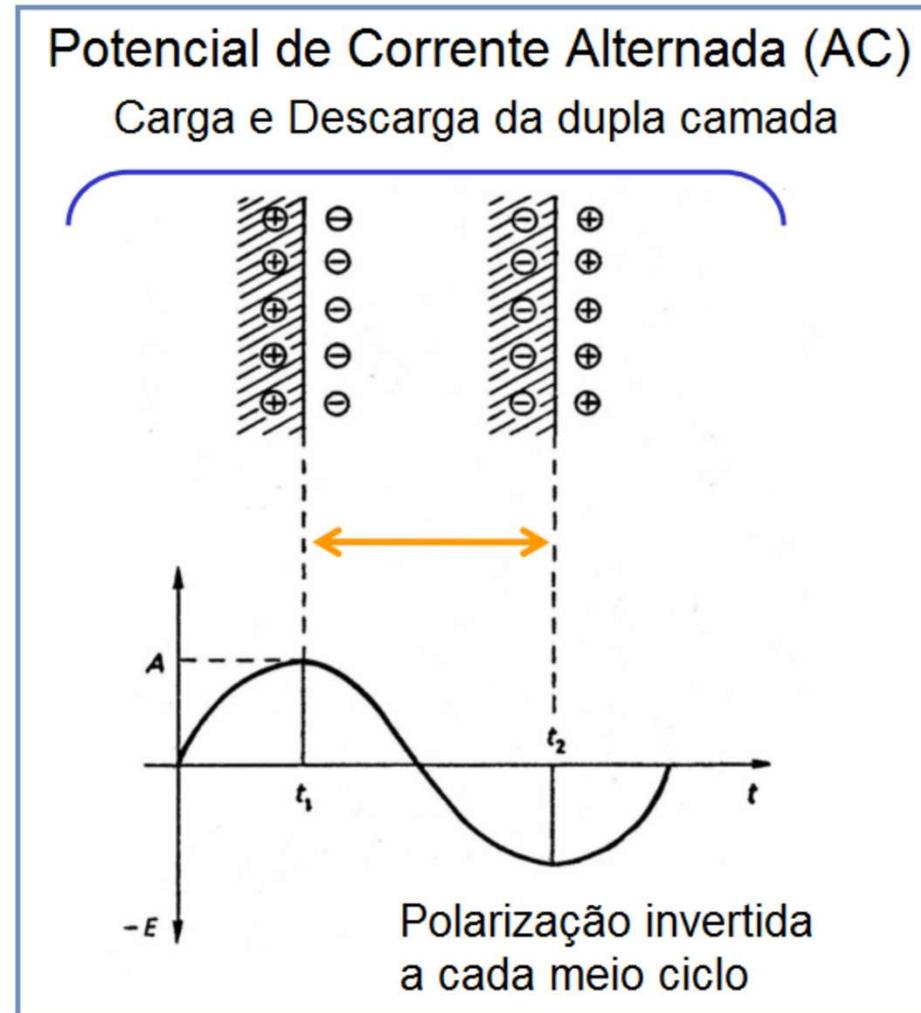
## MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE

- 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 ( $\Lambda_m$ )

## CONDUTIVIDADE MOLAR ( $\Lambda_m$ )

- 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 ( $\Lambda_m$ )**.
- Esta é determinada a partir da **condutividade específica (k)** e da **concentração (C)** da substância na solução eletrolítica conforme:



## CONDUTIVIDADE MOLAR ( $\Lambda_m$ )

### FÓRMULAS ÚTEIS

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

Usar C em mol/cm<sup>3</sup>

Usar C em mol/L

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

$\kappa$  Condutância específica  
ou condutividade

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

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



## CONDUTIVIDADE MOLAR ( $\Lambda_m$ )

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

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

$\alpha$  = Pode variar de 0 a 1

$\alpha$  = 0 (zéro) não há dissociassão

$\alpha$  = 1 (um) dissociação total



## CONDUTIVIDADE MOLAR ( $\Lambda_m$ )

- **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 ( $\Lambda_m$ )

- **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.

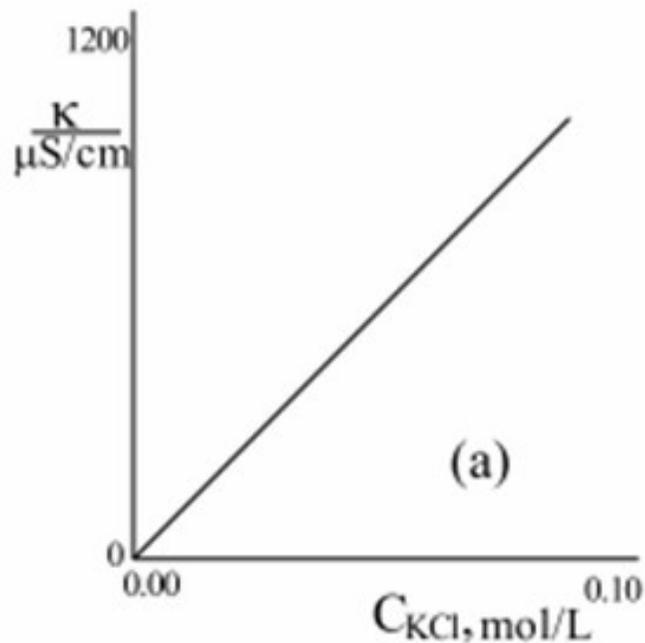
## CONDUTIVIDADE MOLAR ( $\Lambda_m$ )

- **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.**

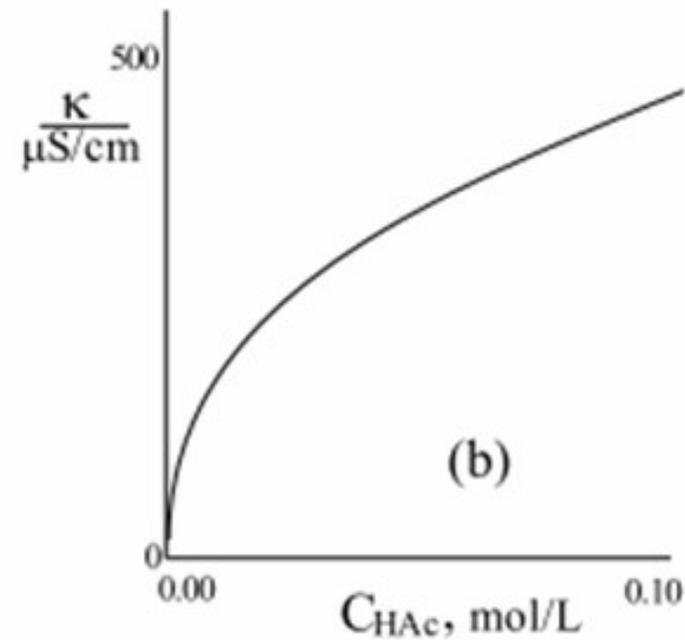
# CONDUTIVIDADE MOLAR ( $\Lambda_m$ )

## 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 ( $\Lambda_m$ )

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

## CONDUTIVIDADE MOLAR ( $\Lambda_m$ )

- **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 ( $\Lambda_m$ )

- **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 ( $\Lambda_m$ )

### LIMITE DA CONDUTIVIDADE MOLAR IÔNICA

- Quando a concentração do 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 tem comportamento independentes.

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

## CONDUTIVIDADE MOLAR ( $\Lambda_m$ )

- $\Lambda_{\infty}^+$  e  $\Lambda_{\infty}^-$  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 ( $\Lambda_m$ )

- 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 ( $\alpha$ ) de eletrólitos fracos é o quociente da condutividade molar dividido pela condutividade molar a diluição infinita.

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

## CONDUTIVIDADE MOLAR ( $\Lambda_m$ )

- 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.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>**. Qual a constante de acidez do ácido?
- **Resolução:** (350 e 41 valores tabelados)
- Conversão de unidade:
- **1,65 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> = 16,5 S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>**

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

- **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:  $(C_i - C_i\alpha) \rightleftharpoons C_i\alpha + C_i\alpha$**

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

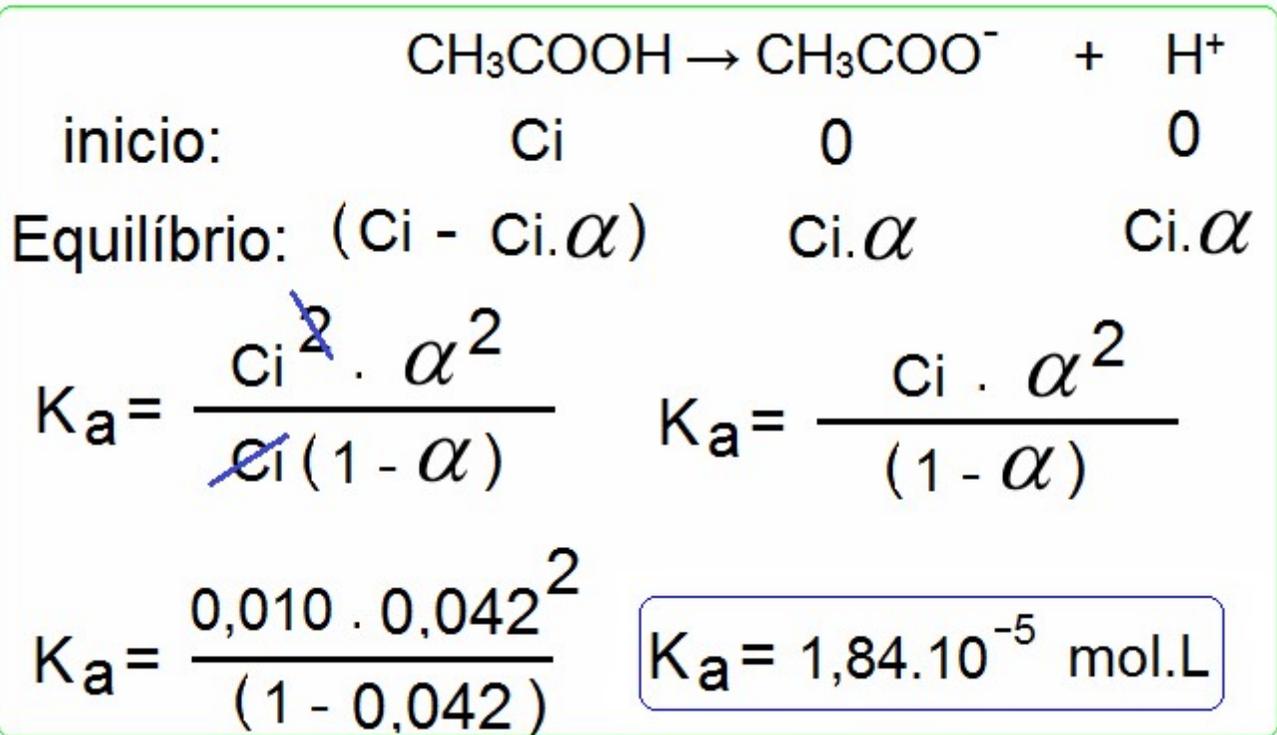
$$K_a = \frac{(0,010 \times 0,042)^2}{1 - 0,042} = 1,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}$$

# 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<sup>-1</sup>** 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<sup>-1</sup>.**
- Quais os valores de resistências abrangidos.

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

⇒ Constante da célula  
20,00 cm<sup>-1</sup>

# 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, afetar 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  $\text{NaNO}_3$ ), 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 :  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

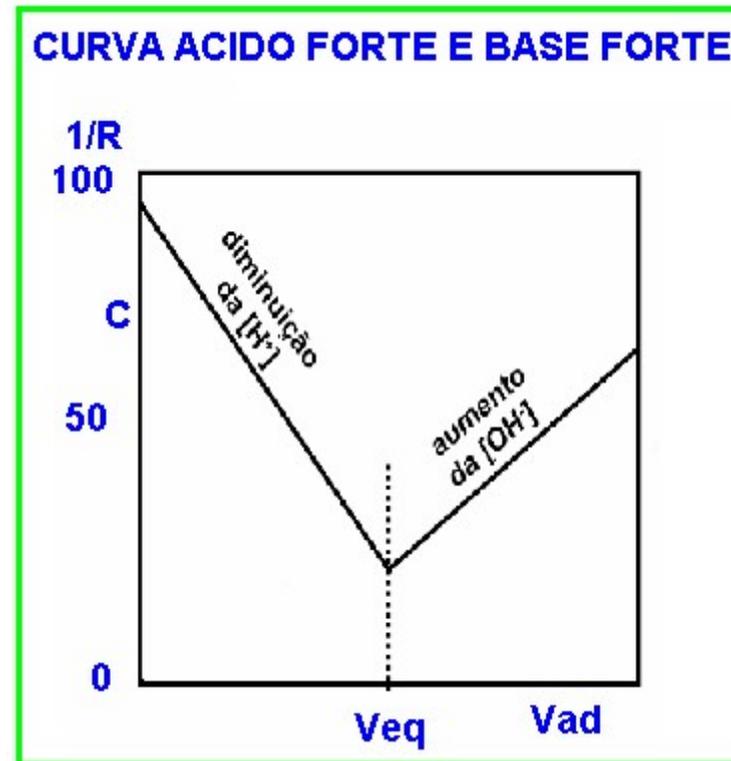
Início: Condutância cai  
( $\text{H}^+$  subst.  $\text{Na}^+$ )

Ponto de Equivalência:  
Condutância sobe  
( $\text{HO}^-$ )

$\text{H}^+ = 350$

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

$\text{HO}^- = 198$



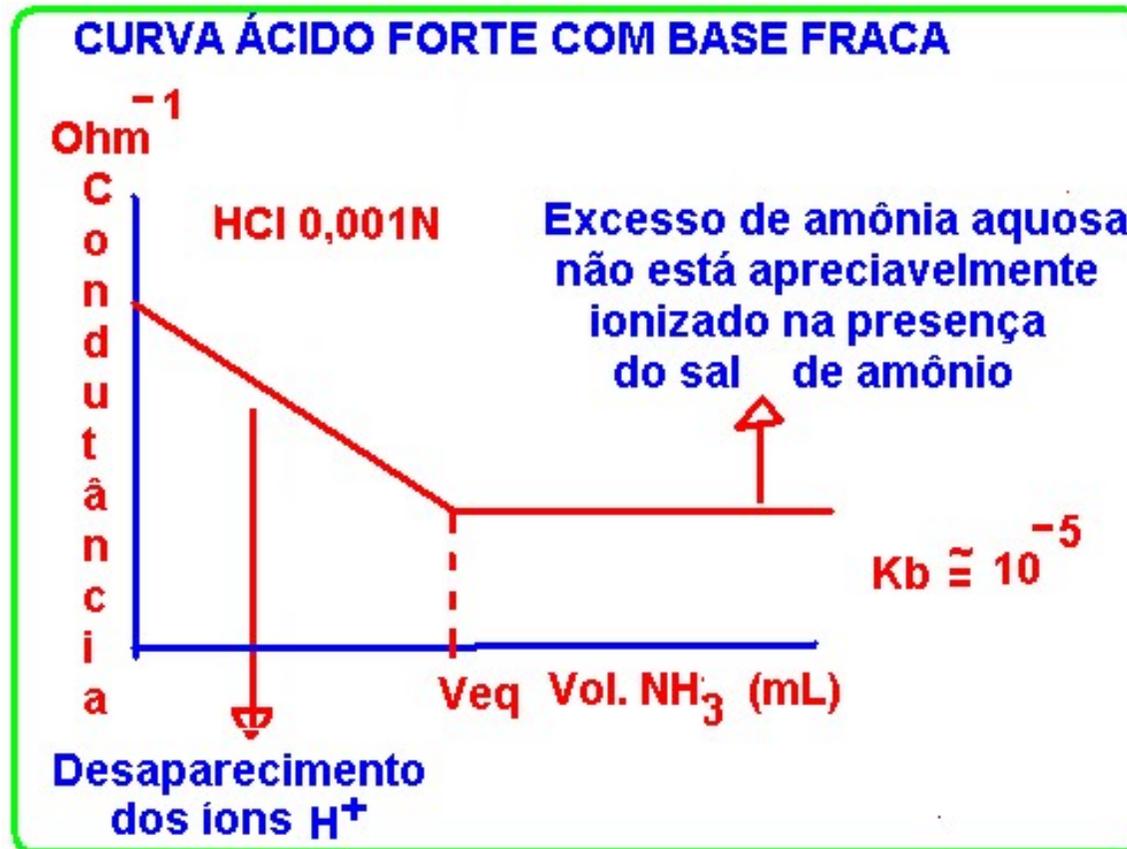
# TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **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)

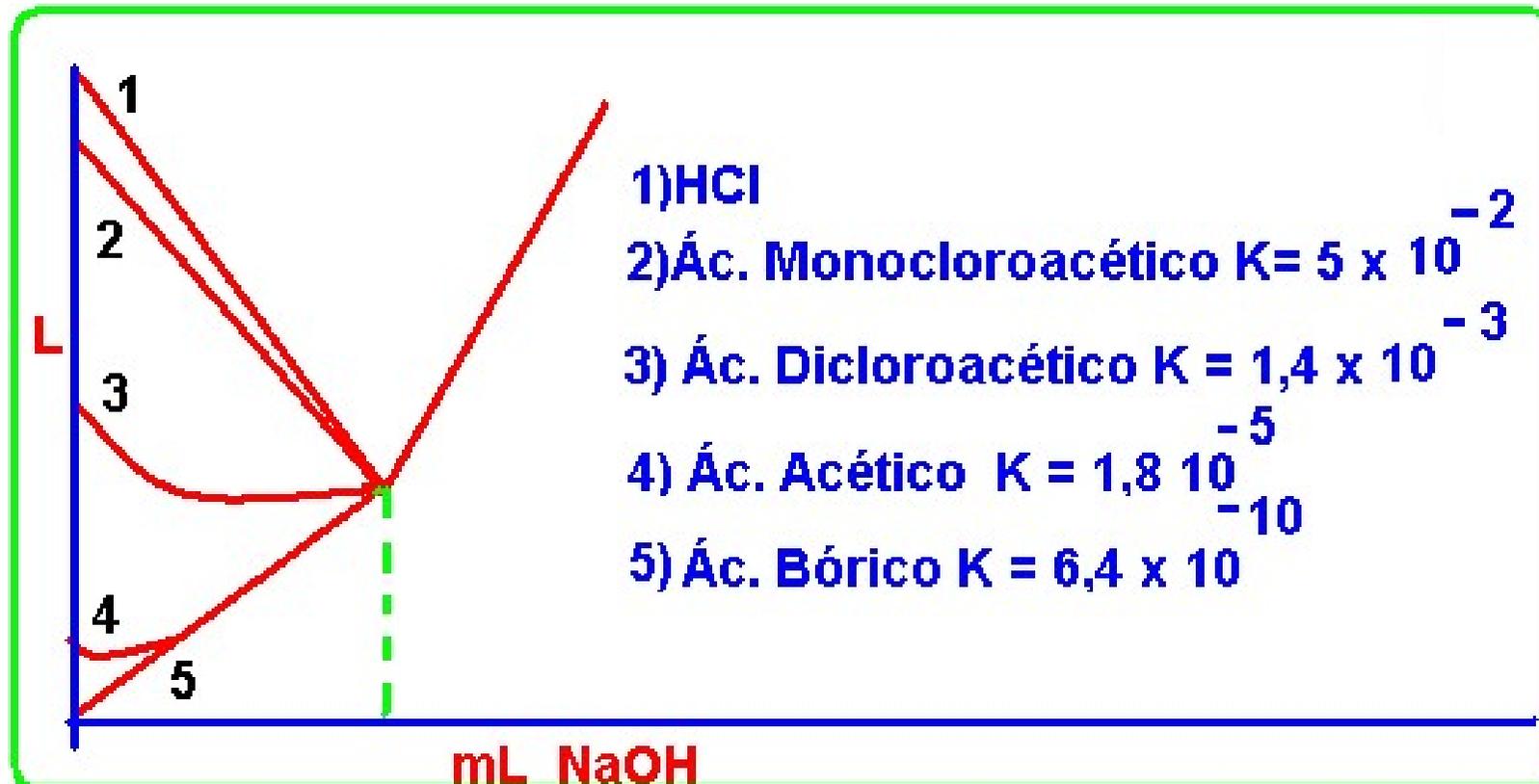


# TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **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)
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

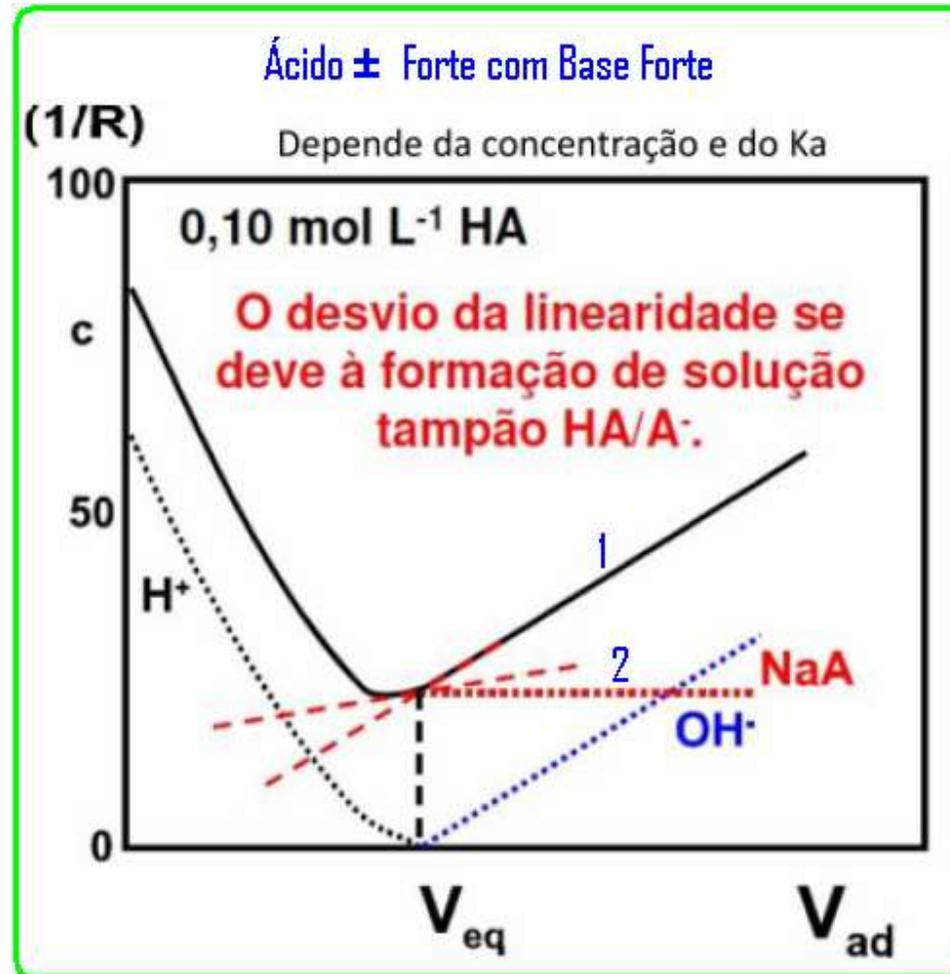


# TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **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)

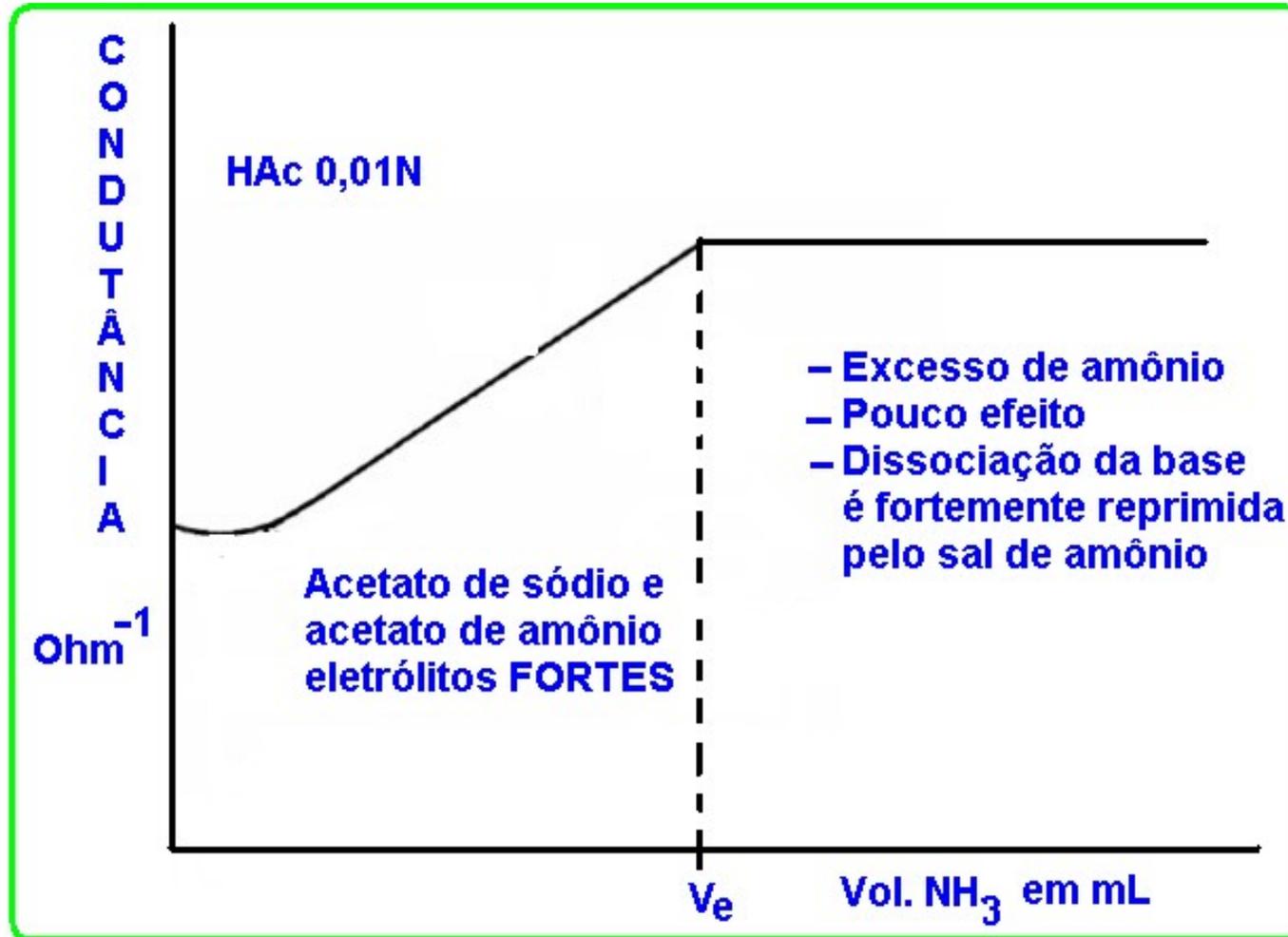


# TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- Titulação: (Gráfico d - Anterior)
- Ácido ± Forte ( $K=10^{-3}$ ) com base Forte:
- $\text{o-Nitrobenzoico} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{o-Nitrobenzoato-Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- 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)**

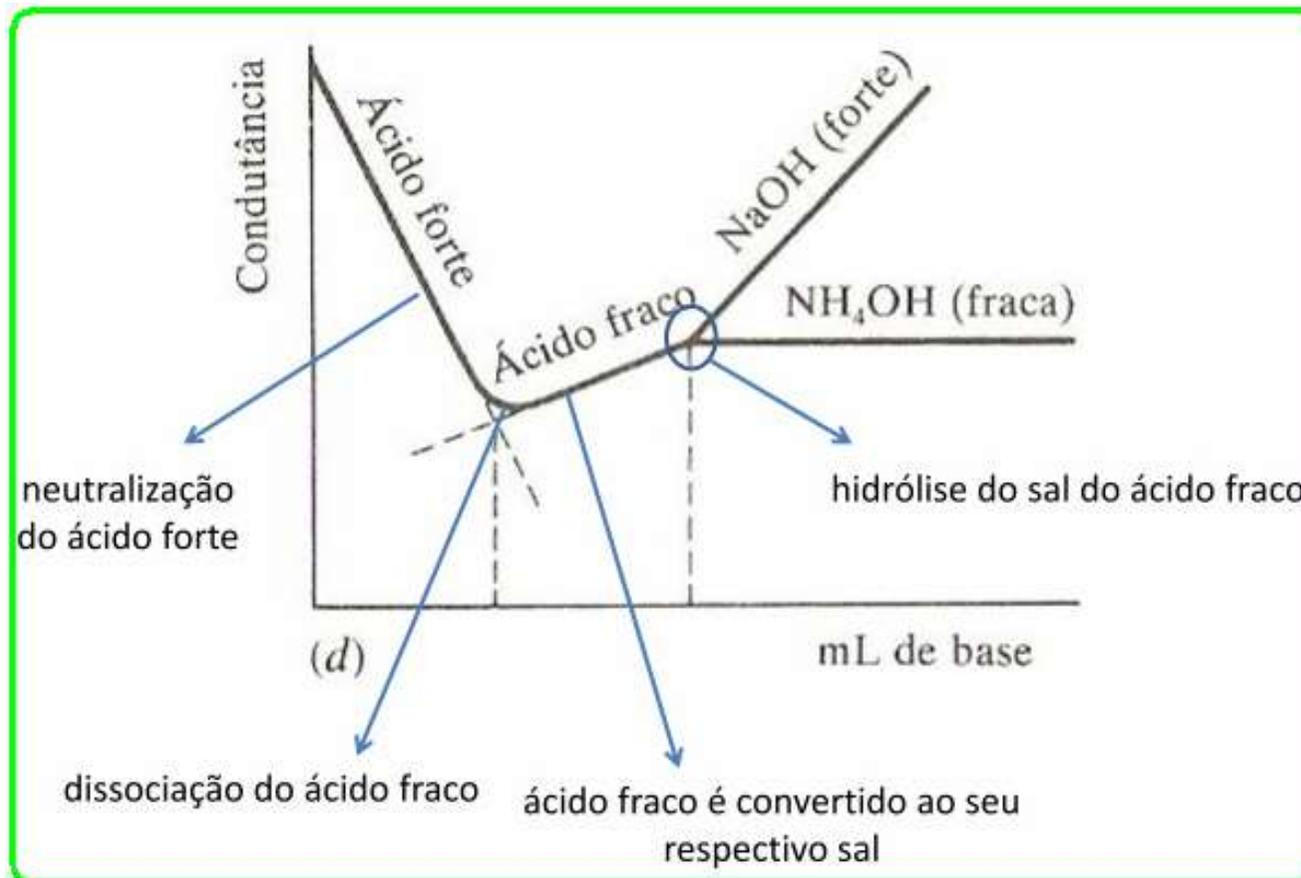
**ácido fraco com base fraca**



- **Ácido acético (0,03M) e NH<sub>4</sub>OH (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  $\text{HO}^-$ .
- 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.

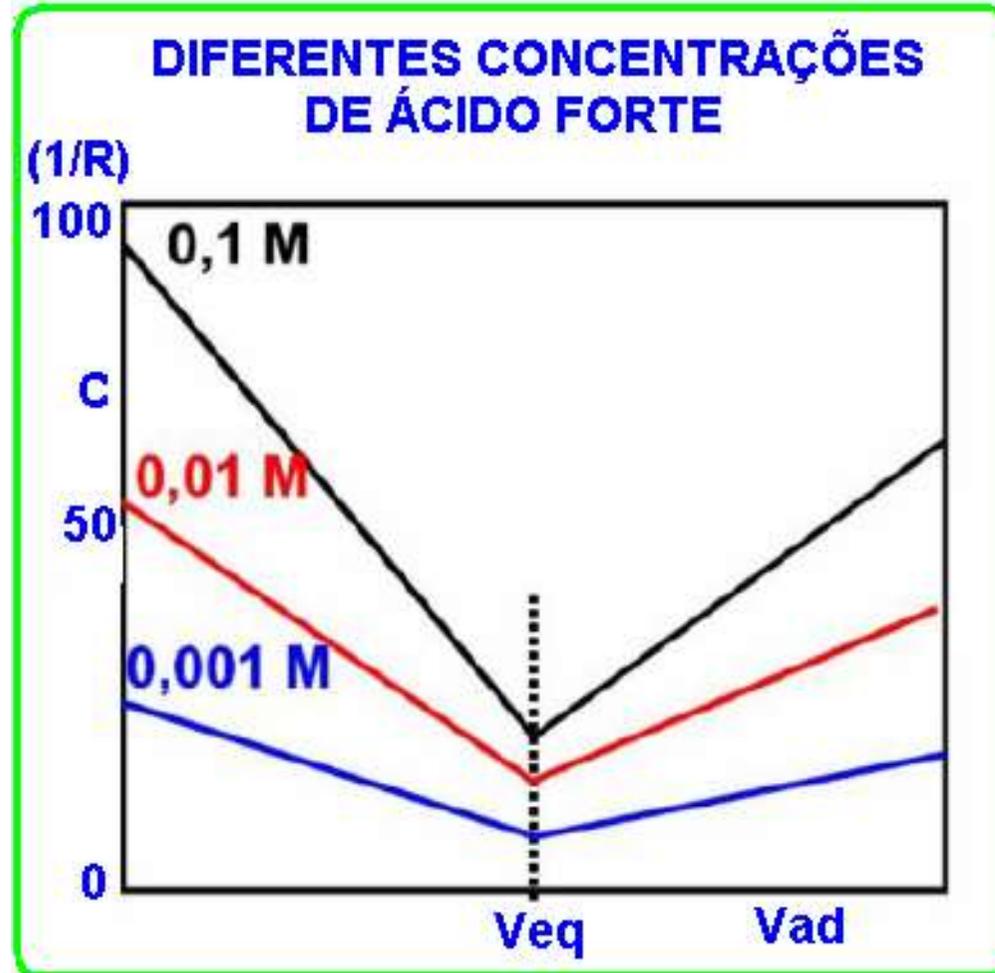
## TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

- **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

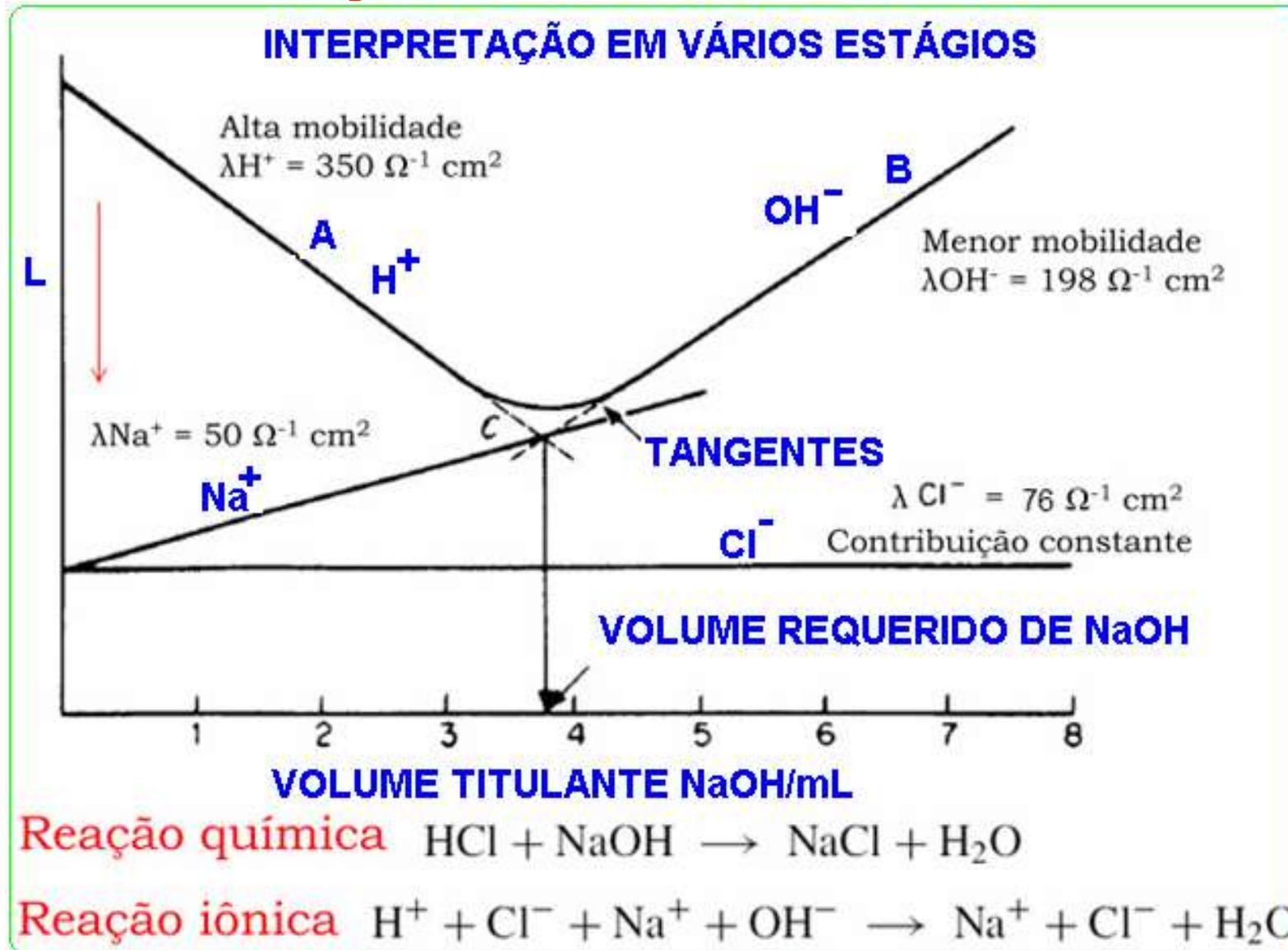
# TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

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 8<sup>th</sup> ed. Norte Americana), Editora  
Cengage Learning, 2008.

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