

FUNDAMENTOS DE ANÁLISE INSTRUMENTAL

Otto Alcides Ohlweiler



CONDUTOMETRIA

13.1. INTRODUÇÃO

A condutometria mede a condutância elétrica de soluções iônicas. Ordinariamente, a condução da eletricidade através das soluções iônicas se dá à custa da migração de íons positivos e negativos com a aplicação de um campo eletrostático. A condutância de uma solução iônica depende do número de íons presentes, bem como das cargas e das mobilidades dos íons. Como a condutância elétrica de uma solução é a soma das condutâncias individuais da totalidade das espécies iônicas presentes, aquela propriedade carece de especificidade. A condutometria abrange duas técnicas analíticas: a condutometria direta e a titulação condutométrica.

A condutometria direta mede a condutância com vistas à avaliação da concentração de um eletrólito. Tem aplicação muito limitada em virtude do caráter não específico da condutância das soluções iônicas.

A titulação condutométrica encontra um campo de aplicação mais amplo. Nela, o aumento ou o decréscimo da condutância são relacionados às variações de concentração das espécies iônicas que participam da reação envolvida. Uma série de medidas da condutância, antes e depois do ponto de equivalência, assinala o ponto final da titulação como uma descontinuidade na variação da condutância.

As medidas de condutância também são usadas para outros fins, como a determinação de constantes de ionização, produtos de solubilidade, condutâncias equivalentes, formação de complexos e efeitos de solventes.

13.2. CONDUTÂNCIA DAS SOLUÇÕES IÔNICAS

13.2.1. Resistência e Condutância Específicas

Sob a influência de um potencial aplicado, os íons em uma solução são quase instantaneamente acelerados em direção ao eletrodo de carga oposta, mas a velocidade de migração dos íons é limitada pela resistência do solvente ao movimento das partículas. A velocidade de migração dos íons se relaciona linearmente com a f.e.m. aplicada; as soluções de eletrólitos obedecem à lei de Ohm, isto é, a corrente i é diretamente proporcional à força eletromotriz E e inversamente proporcional à resistência R do meio. Nas condições em que é necessário um potencial E_d (potencial de decomposição) para vencer os efeitos de polarização dos eletrodos, a forma aplicável da lei de Ohm é $i = (E - E_d)/R$.

A resistência de uma solução iônica, como no caso dos condutores metálicos, depende da natureza e das dimensões do condutor. A resistência R de um condutor uniforme é diretamente proporcional ao seu comprimento l e inversamente proporcional à área da seção transversal A :

$$R = \rho(l/A) \text{ ohms} \quad (13-1)$$

A constante de proporcionalidade ρ é a resistência específica do material, isto é, a resistência oferecida por um cubo do material, com um centímetro de aresta, entre faces opostas; como R é dado em ohms, a unidade de ρ é $\Omega \text{ cm}$.

A condutância L de um material é definida como o inverso da resistência, isto é, $L = 1/R$; a unidade de condutância é, pois, o inverso do ohm (ohm^{-1}) e chama-se siemens (S). A definição de condutância permite escrever-se

$$L = A/\rho l = \kappa(A/l) \text{ siemens} \quad (13-2)$$

em que κ (o inverso da resistência específica) é a condutância específica com unidades de $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ou S cm^{-1} .

A resistência e a condutância variam com a temperatura. Na condução eletrônica (metálica), a resistência cresce com o aumento da temperatura. Na condução iônica, dá-se o inverso; $d\kappa/dT$ é da ordem de $+1$ a $+2\%$ por grau. Em geral, as resistências específicas dos eletrólitos são muito maiores do que as dos metais.

A condutância específica da solução de um eletrólito é função da concentração deste. Para um eletrólito forte, a condutância específica aumenta marcadamente com a concentração. Nas soluções diluídas, κ aumenta quase linearmente com a concentração, conforme ilustram os dados a seguir referentes a soluções de cloreto de potássio a 25°C :

| Equiv.-g l^{-1} | 0,0001 | 0,0010 | 0,0100 | 0,1000 | 1,0000 |
|-------------------|------------|-----------|----------|---------|--------|
| κ | 0,00001489 | 0,0001469 | 0,001413 | 0,01289 | 0,1119 |

Em contrapartida, as condutâncias específicas dos eletrólitos fracos aumentam, muito gradualmente, com a concentração. Em ambos os casos, o aumento da condutância é devido ao incremento do número de íons por unidade de volume da solução. Com os eletrólitos fortes, o número de íons por unidade de volume aumenta na proporção da concentração; nas soluções mais concentradas, a não-linearidade no aumento de κ com a concentração é devida a interações iônicas. A variação gradual de κ nas soluções de eletrólitos fracos se relaciona com a ionização parcial do soluto e a diminuição do grau de ionização com o incremento da concentração.

13.2.2. Condutância Equivalente

Para facilitar a comparação das condutâncias de soluções de diferentes eletrólitos, foi introduzido o conceito de condutância equivalente Λ , que representa a capacidade de condução de todos os íons produzidos por um equivalente-grama do eletrólito em uma solução de concentração dada. A condutância equivalente é a condutância associada com um faraday de carga. Ela é definida como a condutância de uma solução contendo um equivalente-grama do eletrólito colocada entre elétrodos planos distantes l cm um do outro e com área superficial exatamente suficiente para conter todo o volume da solução. O volume da solução e a área superficial dos elétrodos não são especificados, pois dependem da concentração da solução contendo o equivalente-grama do eletrólito; por exemplo, uma solução contendo um equivalente-grama por litro requereria um par de elétrodos, cada um com área superficial de $1\,000 \text{ cm}^2$, ao passo

que uma solução contendo um décimo de equivalente-grama por litro requereria elétrons com área superficial de 10 000 cm².

A condutância equivalente pode ser derivada da condutância específica e da concentração da solução. Ora, o volume V da solução (em cm³), que contém um equivalente-grama, é

$$V = 1000/C$$

em que C é a concentração em equivalentes-gramas por litro. Em termos das dimensões da célula, aquele volume é

$$V = lA$$

Com l fixado por definição em 1 cm, tem-se

$$V = A = 1000/C$$

Fazendo as substituições na Eq. 13-2, resulta

$$\Lambda = \frac{1000\kappa}{C} \quad (13-3)$$

Como κ é dado em S cm^l, segue-se que as unidades de Λ são S cm² equiv.⁻¹.

A condutância equivalente de um eletrólito aumenta à medida que diminui a concentração da solução. Os dados a seguir referem-se a soluções de cloreto de sódio, um eletrólito forte:

| Equiv.-g l ⁻¹ | 0,1 | 0,01 | 0,001 | Dil. inf. |
|--------------------------|-------|-------|-------|-----------------------|
| Λ | 106,7 | 118,5 | 123,7 | 126,6 (Λ_0) |

As condutâncias equivalentes de um eletrólito tendem para um valor limite em soluções muito diluídas, a condutância equivalente em diluição infinita representada por Λ_0 .

A variação da condutância equivalente com a concentração depende, em grande extensão, do tipo do eletrólito. A Fig. 13.1 representa as condutâncias equivalentes de soluções de cloreto de potássio e de ácido acético em função da raiz quadrada da concentração. No caso do cloreto de potássio, um eletrólito forte típico, a relação é linear; a extrapolação da linha reta à concentração zero dá a condutância equivalente em diluição infinita. O ácido acético, um eletrólito fraco típico, tem um comportamento diferente; a condutância equivalente é baixa para concentrações até cerca de 0,01 equivalente por litro e, então, aumenta muito rapidamente com uma maior diluição.

A condutância de uma solução de um eletrólito depende do número de íons e da velocidade dos íons. O aumento da condutância equivalente dos eletrólitos fracos com a diluição é determinado, essencialmente, pelo aumento do grau de ionização. Já o aumento da condutância equivalente dos eletrólitos fortes com a diluição deve-se a um aumento da velocidade dos íons. Em solução diluída, os íons se acham relativamente muito afastados uns dos outros e as influências recíprocas são diminutas; porém, com o incremento da concentração, aumentam as atrações interiônicas e, conseqüentemente, diminuem as velocidades dos íons.

São, essencialmente, quatro os fatores que governam a velocidade dos íons em soluções com concentração finita. Em diluição infinita apenas dois precisam ser consi-

derados: a força elétrica, igual ao produto do potencial do eletrodo e da carga do íon, e a força de fricção, causada pelo movimento dos íons no solvente. Nas condições normais, os íons são quase instantaneamente acelerados ao ponto em que seu movimento é limitado pela viscosidade do solvente; os íons movem-se com uma velocidade limite diretamente proporcional ao campo elétrico aplicado. Em concentrações finitas, assume importância os efeitos eletroforético e de relaxação, que resultam da existência de atmosferas iônicas em torno de íons centrais. Estes dois fatores são responsáveis pela diminuição da condutância equivalente de um eletrólito forte com o aumento da concentração.

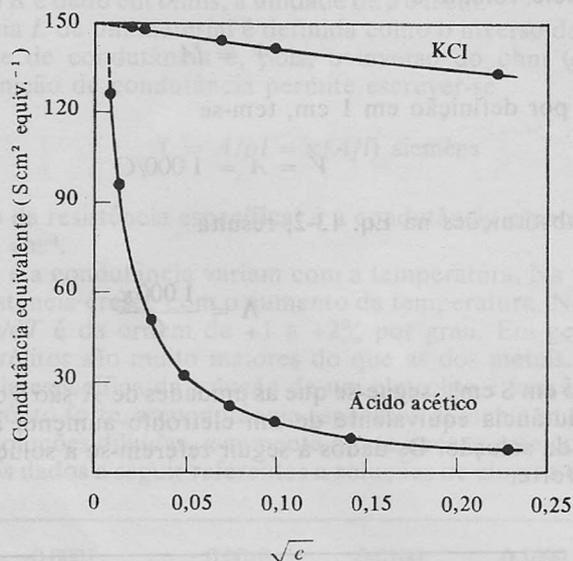


Fig. 13.1. Condutâncias equivalentes de soluções de cloreto de potássio e de ácido acético.

Segundo a teoria da atração interiônica, cada íon em solução acha-se rodeado de uma atmosfera iônica possuindo uma carga resultante com sinal oposto ao da carga do íon central. Sem f.e.m. aplicada, a atmosfera se distribui esfericamente em torno do íon central. Aplicada uma f.e.m., ocorrem efeitos que afetam as velocidades dos íons. Em primeiro lugar, há o efeito de relaxação da atmosfera iônica. A f.e.m. movimenta o íon central em uma direção e a sua respectiva atmosfera iônica em direção oposta. A simetria da atmosfera iônica em torno do íon central é destruída; a força exercida pela atmosfera iônica sobre o íon central torna-se maior na parte fronteira e menor na parte posterior. O íon sofre, pois, a ação de uma força retardadora oposta à direção de seu movimento, e é também retardado pelo efeito eletroforético. Os íons não atravessam um meio estacionário quando se movimentam. Eles, comumente solvatados, tendem a arrastar consigo o solvente. Os íons positivos, migrando em direção ao cátodo, têm de abrir caminho em um meio que se movimenta com os íons negativos em direção ao ânodo; por sua vez, os íons negativos têm de migrar através de um meio que se movimenta com os íons positivos na direção oposta.

13.2.3. Condutâncias Equivalentes de Íons Individuais

Na condição de diluição infinita, qualquer eletrólito se encontra completamente dissociado e as forças de interação entre os íons deixam de existir; os íons atuam independentemente uns dos outros e cada um contribui com a sua parte para a condutância total (lei da migração independente dos íons). A condutância equivalente em diluição infinita de um eletrólito é a soma das contribuições das suas espécies iônicas.

Portanto,

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (13-4)$$

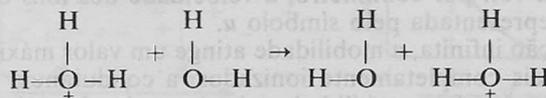
em que λ_+^0 e λ_-^0 são as condutâncias equivalentes iônicas em diluição infinita do cátion e do ânion, respectivamente. As condutâncias equivalentes em diluição infinita são uma constante para cada espécie iônica em um dado solvente e para uma temperatura especificada.

A Tab. 13-1 relaciona as condutâncias equivalentes iônicas em diluição infinita de alguns ions, para a temperatura de 25°C (1). As condutâncias equivalentes iônicas da maioria das espécies iônicas aumentam, aproximadamente, 2% por grau nas imediações da temperatura ambiente; para o íon hidrogênio, o valor de $d\lambda/dT$ é cerca de 1,4% por grau. As condutâncias equivalentes iônicas em diluição infinita das espécies iônicas não diferem grandemente, salvo as dos ions hidrogênio e hidróxido; as diferenças podem ser atribuídas, em geral, ao tamanho e ao grau de hidratação dos ions.

Tabela 13-1. Condutâncias equivalentes iônicas em diluição infinita de espécies iônicas a 25°C (λ^0 em S cm² equiv.⁻¹).

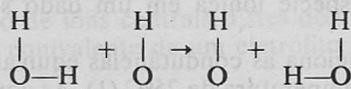
| Cátions | λ_+^0 | Ânions | λ_-^0 |
|---|--------------------|---|--------------------|
| H ⁺ | 349,8 ₁ | OH ⁻ | 199,1 ₈ |
| Li ⁺ | 38,6 ₈ | F ⁻ | 55,4 |
| Na ⁺ | 50,10 | Cl ⁻ | 76,35 |
| K ⁺ | 73,50 | Br ⁻ | 78,14 |
| Rb ⁺ | 77,8 ₁ | I ⁻ | 76,8 ₄ |
| Cs ⁺ | 77,2 ₆ | NO ₃ ⁻ | 71,46 |
| Ag ⁺ | 61,9 ₀ | ClO ₃ ⁻ | 64,6 |
| Tl ⁺ | 74,7 | BrO ₃ ⁻ | 55,7 ₄ |
| NH ₄ ⁺ | 73,5 ₅ | IO ₃ ⁻ | 40,5 ₄ |
| Be ²⁺ | 45 | ClO ₄ ⁻ | 67,3 ₆ |
| Mg ²⁺ | 53,0 ₅ | IO ₄ ⁻ | 54,5 ₅ |
| Ca ²⁺ | 59,50 | HCO ₃ ⁻ | 44,5 ₀ |
| Sr ²⁺ | 59,4 ₅ | Formato | 54,5 ₀ |
| Ba ²⁺ | 63,6 ₃ | Acetato | 40,9 ₀ |
| Cu ²⁺ | 53,6 | SO ₄ ²⁻ | 80,0 ₂ |
| Zn ²⁺ | 52,8 | C ₂ O ₄ ²⁻ | 74,1 ₅ |
| Co ²⁺ | 55 | CO ₃ ²⁻ | 69,3 |
| Pb ²⁺ | 69,5 | Fe(CN) ₆ ³⁻ | 100,9 |
| La ³⁺ | 69,7 | Fe(CN) ₆ ⁴⁻ | 100,5 |
| Ce ³⁺ | 69,8 | P ₂ O ₇ ⁴⁻ | 95,9 |
| Co(NH ₃) ₆ ³⁺ | 101,9 | | |

Os valores elevados das condutâncias equivalentes dos ions hidrogênio e hidróxido sugerem um mecanismo especial de condução. O próton, em solução aquosa, se encontra na forma de íon H₃O⁺. Aplicado um gradiente de potencial, o íon H₃O⁺ se movimenta, em parte, segundo o mesmo mecanismo usado pelas demais espécies iônicas. Porém, ocorre ainda um processo que envolve a transferência de um próton de um íon H₃O⁺ para uma molécula de água adjacente:



O íon H₃O⁺ resultante pode transferir um próton para uma outra molécula H₂O e, assim, a carga positiva se transfere rapidamente a uma considerável distância. Ademais, uma

molécula H_2O , resultante de um íon H_3O^+ por perda de um próton, pode girar e, portanto, receber outro próton movimentando-se na mesma direção. A transferência de prótons e a rotação das moléculas de água (mecanismo de Grotthus) explicam a alta condutância do íon hidrogênio. No caso do íon hidróxido, a transferência do próton obedece ao seguinte mecanismo:



Os dados referentes às condutâncias equivalentes iônicas ensejam interessantes observações. No tocante aos íons univalentes, os valores mais altos de λ° se situam em torno de 75 unidades; a propósito, podem-se citar os íons K^+ , Tl^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- e NO_3^- . Os tamanhos destes íons parecem situar-se dentro de uma faixa crítica: se fossem menores (em termos de raio cristalino), sofreriam hidratação permanente, aumentando seu tamanho efetivo e tornando-se menos móveis; se maiores (no mesmo sentido), não se hidratariam e uma maior dificuldade na movimentação decorreria de seu tamanho intrínseco. Note-se que a ordem das condutâncias equivalentes dos íons dos metais alcalinos ($Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+ < Rb^+$) é inversa à dos raios cristalinos dos mesmos íons (salvo íons Cs^+). O íon Li^+ , com menor raio cristalino, forma um campo eletrostático mais forte do que qualquer outro do grupo e atrai um número maior de moléculas dipolares da água. O grau de hidratação dos íons dos metais alcalinos segue a mesma ordem que as respectivas condutâncias equivalentes.

Algo semelhante se verifica entre os íons dos metais alcalino-terrosos; as condutâncias equivalentes praticamente idênticas dos íons Ca^{2+} e Sr^{2+} sugerem para os dois íons hidratados dimensões semelhantes. Os valores de λ° dos cátions divalentes cobrem uma faixa que se estende de cerca de 53 a 63 unidades; presumivelmente, todos os íons possuem uma camada de moléculas de água, firmemente ligadas, e apenas algumas outras em uma segunda camada.

Os íons trivalentes das terras raras apresentam valores de λ° próximos de 70 unidades; são, evidentemente, hidratados na mesma extensão. Suas condutâncias equivalentes são significativamente menores do que as dos íons trivalentes complexos $Co(NH_3)_3^{3+}$ e $Fe(CN)_6^{3-}$, algo maiores do que 100; nestes íons, o lugar da primeira camada de moléculas de água é ocupado pelas espécies NH_3 e CN^- , respectivamente.

13.2.4. Velocidades e Mobilidades Absolutas dos Íons

Em altas diluições, soluções que contêm cada uma um equivalente-grama de um eletrólito diferente, apresentam um número equivalente de íons; em cada caso, a carga total do conjunto dos íons é a mesma. A condutância de um eletrólito é determinada pela carga total e pelas velocidades efetivas dos íons. Sendo a carga total constante para soluções equivalentes, em grande diluição, a condutância equivalente de um eletrólito depende apenas das velocidades dos íons.

A velocidade absoluta com que um íon se movimenta através de uma solução depende da natureza do íon, da concentração da solução, da temperatura e do gradiente de potencial. A velocidade de uma partícula carregada é proporcional ao gradiente de potencial, isto é, à queda de potencial por centímetro, que dirige o movimento. Para um gradiente de um volt por centímetro, a velocidade dos íons é denominada mobilidade (em $cm\ s^{-1}$) e representada pelo símbolo u .

Em diluição infinita, a mobilidade atinge um valor máximo, a mobilidade absoluta u^0 . Para os sais completamente ionizados, a condutância equivalente, em diluição infinita, é proporcional às mobilidades absolutas dos íons, isto é,

$$\Lambda_0 = F(u_+^0 + u_-^0) \quad (13-5)$$

em que F é o faraday. Além disso, as condutâncias equivalentes iônicas obedecem às relações:

$$\lambda_{+}^{\circ} = Fu_{+}^{\circ} \quad \text{e} \quad \lambda_{-}^{\circ} = Fu_{-}^{\circ} \quad (13-6)$$

Portanto, a mobilidade absoluta de um íon é igual à condutância equivalente iônica, em diluição infinita, dividida pelo faraday.

13.2.5. Condução da Corrente Alternada

O fluxo de corrente em um sistema eletroquímico compreende a passagem através de uma série de elementos individuais. Em um dado sistema, a magnitude da corrente é comumente limitada pela velocidade do processo, em um elemento particular. Os elementos mais comuns no caminho da corrente são condutores metálicos, contatos de metal-metal, as interfaces de eletrodo-solução e a própria solução. Os processos, nos dois últimos elementos, são os que mais freqüentemente limitam a corrente.

Na fase da solução, a corrente pode ser conduzida por migração de íon ou polarização do dielétrico. A polarização do dielétrico contribui, significativamente, apenas na condução da corrente alternada. Nas interfaces de eletrodo-solução, os processos importantes, na condução da corrente, são as reações de transferência de elétrons e a carga da dupla camada elétrica; têm-se a corrente faradaica, no primeiro caso, e a corrente não-faradaica, no segundo. A condução de corrente direta através de uma célula é um processo faradaico; a condução de corrente alternada pode envolver processos não-faradaicos e faradaicos.

A condução de corrente direta através de uma célula envolve a ocorrência de uma reação de oxidação, no ânodo, e uma de redução, no cátodo. A velocidade de cada reação eletrodica e, portanto, a corrente são controladas, em parte, pela velocidade de uma reação de transferência de elétrons e, em parte, pela velocidade de transporte de uma espécie presente na solução para as imediações da superfície do eletrodo. A velocidade da transferência de elétrons depende da natureza e da concentração da espécie eletroativa e da natureza e do potencial do eletrodo. Os processos responsáveis pelo transporte de massas são a migração, a difusão e a convecção.

A corrente não-faradaica envolve a formação de uma dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução. Quando se aplica um potencial a um eletrodo imerso em uma solução iônica, a passagem momentânea de corrente origina um excesso (ou deficiência) de carga negativa à superfície do eletrodo. A mobilidade dos íons faz a camada de solução imediatamente vizinha ao eletrodo adquirir uma carga oposta (Fig. 13.2). A camada carregada consiste em uma camada interna compacta, em que o potencial decresce linearmente com a distância ao eletrodo, e uma camada externa mais difusa, com o potencial decrescendo exponencialmente. Este conjunto de camadas carregadas é referido como dupla camada elétrica.

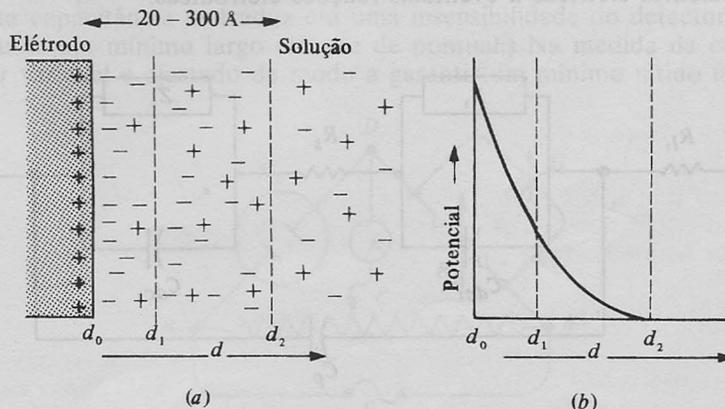


Fig. 13.2. Dupla camada elétrica à superfície de um eletrodo: (a) modelo; (b) potencial vs. distância.

Quando se tratar de corrente direta, a dupla camada dará lugar à passagem de uma corrente momentânea, que, entretanto, cairá imediatamente a zero com a polarização dos elétrodos, salvo se puderem ocorrer processos faradaicos. A situação é diferente no caso de uma corrente alternada, quando, então, a reversão da relação das cargas em cada meio-ciclo origina uma corrente não-faradaica. A dupla camada elétrica de um dos elétrodos se carrega em um meio-ciclo, enquanto a do segundo elétrodo se descarrega. No seguinte meio-ciclo, carga e descarga invertem-se em cada um dos elétrodos. No ciclo negativo, verifica-se um aumento da concentração de cátions, com o deslocamento de ânions na superfície do elétrodo; no ciclo positivo, os cátions são, por seu turno, deslocados por ânions. No processo não-faradaico, ânions e cátions conduzem a corrente através da solução, alternadamente. Cada elétrodo comporta-se como um capacitador. A corrente de capacitância aumenta com a frequência e com o tamanho do elétrodo. O conveniente controle destas variáveis permite que, essencialmente, toda a corrente alternada, que flui através de uma célula, passe pela interface elétrodo-solução por processo não-faradaico.

Para frequências até alguns milhares de hertz, a corrente alternada é conduzida quase exclusivamente pelo movimento dos íons. Entretanto, quando a frequência é muito alta, aparece um mecanismo de condução que resulta da polarização elétrica do meio dielétrico. Então, o gradiente de voltagem ocasiona polarização induzida e polarização de orientação das moléculas do dielétrico. Na polarização induzida, a distorção da nuvem eletrônica em torno do núcleo de uma molécula determina uma condição de polarização temporária; já na polarização de orientação, moléculas com momento dipolar permanente alinham-se com o campo elétrico. A corrente é conduzida pela alternância periódica destes processos, provocada pela voltagem alternada. A corrente dielétrica, que depende da constante dielétrica do meio, é diretamente proporcional à frequência. A corrente dielétrica torna-se efetivamente importante para radiofrequências ($\sim 10^6$ Hz).

13.3. MEDIDA DA CONDUTÂNCIA DE SOLUÇÕES IÔNICAS

13.3.1. Introdução

A condutância de uma solução iônica é determinada pela medida da resistência de uma coluna uniforme da solução definida por duas lâminas de platina alinhadas paralelamente que atuam como elétrodos. Uma célula composta de dois elétrodos de platina em uma solução iônica é equivalente a um circuito elétrico com resistências e capacitâncias (2). Na Fig. 13.3, R_{I1} e R_{I2} são as resistências dos cabos condutores, que, geralmente, podem ser ignoradas; C_{dc1} e C_{dc2} as capacitâncias das duplas camadas nos dois elétrodos, C_p a capacitância intereletrodica, e R_s a resistência entre os elétrodos. Os componentes Z_1 e Z_2 representam "impedâncias faradaicas" nos dois elétrodos, isto é, os equivalentes elétricos a eventuais reações eletródicas.

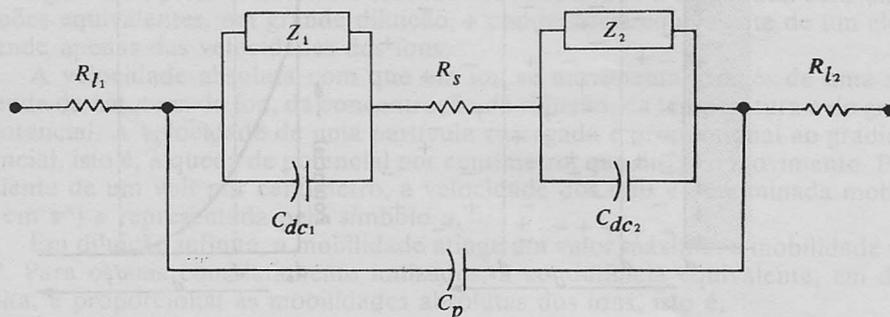


Fig. 13.3. Circuito equivalente de uma célula condutométrica.

Com a aplicação de um potencial de c-d, posto que a corrente não pode fluir através de um capacitor, nada acontece (salvo por um breve momento), a não ser que a voltagem seja suficientemente grande para ocasionar reações eletródicas. Neste último caso, fluirá corrente através dos componentes C_{dc1} e C_{dc2} e de R_s , bem como através de C_p . Cada um dos componentes C_{dc} constitui um caminho tão fácil para a corrente c-a que não chega a se estabelecer um potencial ao longo do correspondente componente Z capaz de fazer fluir corrente faradaica. Então, se C_p puder ser mantido em nível negligenciável e os componentes C_{dc} em nível elevado, R_s será capaz de ser estudado sozinho. Na prática, a capacitância de dupla camada é aumentada muitas vezes por meio da cobertura dos eletrodos com negro de platina, que aumenta, bastante, a área superficial.

A condutância de soluções iônicas é comumente medida com circuitos de ponte de Wheatstone operando com corrente alternada, a fim de eliminar a ocorrência de reações eletródicas, que alterariam a composição da solução. Alguns instrumentos mais recentes usam circuitos à base de amplificadores operacionais.

13.3.2. Medida da Condutância de Soluções Iônicas com Ponte de Corrente Alternada

A frequência da corrente alternada deve situar-se entre limites apropriados. Para os trabalhos ordinários, usa-se corrente de 60 Hz rebaixada de 110 V a 10 V, por meio de um transformador; a fonte limita, freqüentemente, a exatidão das medidas de condutância em virtude de correntes faradaicas. Nos trabalhos de maior exatidão, usa-se um áudio-oscilador capaz de produzir um sinal de cerca de 1 000 Hz. Com frequências mais elevadas, as capacitâncias da célula e estranhas em outras partes do circuito causam variações de fase na corrente, que dificultam o ajustamento da condição de equilíbrio da ponte.

O detector converte o sinal de desequilíbrio de alguns microvolts ou milivolts em um sinal audível ou visual. Nas pontes com corrente alternada de audiófrequências, o detector pode ser um par de fones em conjunção com o aparelho auditivo do operador. Como detector visual é muito usado o tubo de raios eletrônicos conhecido como "olho mágico".

A Fig. 13.4 é um circuito de ponte de Wheatstone que opera com corrente alternada de audiófrequência. A fonte F fornece corrente alternada de 1 000 Hz a um potencial de 6 a 10 V. O divisor de voltagem AB é um fio de resistência uniforme com uma escala onde pode ser lida a posição do contato móvel C . As resistências dos braços AC e CB , respectivamente, R_{AC} e R_{CB} , são proporcionais às distâncias escalares \overline{AC} e \overline{CB} , isto é, $R_{AC} = k\overline{AC}$ e $R_{CB} = k\overline{CB}$. A célula com resistência desconhecida R_x constitui o braço esquerdo superior. O braço direito superior é um resistor de comparação, geralmente uma caixa de décadas, cuja resistência R_p pode ser fixada com precisão, por exemplo, 10, 100, 1 000 ou 10 000 Ω . O detector de zero E é um par de fones. Em paralelo com o resistor de comparação, há um capacitor variável G para contrabalançar alguma variação de fase causada no sinal alternado, por efeito de capacitância na célula. (Esta capacitância se traduz em uma insensibilidade do detector de zero, que passa a acusar um mínimo largo em vez de pontual.) Na medida da condutância, o capacitor variável é ajustado de modo a garantir um mínimo nítido no detector de zero.

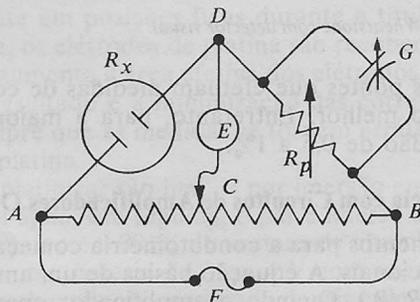


Fig. 13.4 Circuito de uma ponte de Wheatstone com detector de fones.

Na medida de condutância da célula, o contato móvel C é ajustado, sobre o divisor de tensão AB , de modo que o detector E deixe de acusar passagem de corrente (mínimo de som). Na condição de equilíbrio,

$$\frac{R_x}{R_p} = \frac{R_{AC}}{R_{CB}} \quad (13-7)$$

Donde,

$$R_x = R_p \frac{R_{AC}}{R_{CB}} = R_p \frac{\overline{AC}}{\overline{CB}} \quad (13-8)$$

Portanto, a condutância será

$$L = \frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_p} \cdot \frac{\overline{CB}}{\overline{AC}} \quad (13-9)$$

A melhor exatidão é obtida quando o contato móvel se situa no centro do divisor de tensão. Para uma maior exatidão da medida seleciona-se R_p em 30 a 70% com relação a R_x .

Um instrumento típico é a ponte de condutância de Serfass (Fig. 13.5). O instrumento opera com c-a da rede ou frequência de 1 000 Hz. O detector de zero é um tubo de raios eletrônicos do tipo "olho mágico". Com a chave na posição superior, a ponte dá a leitura diretamente em ohms; na posição inferior, a leitura é dada em siemens. A faixa se estende de 1 a $10^6 \mu\text{S}$ ou de 1 a 10^6 S . A exatidão é de $\pm 1\%$ das leituras, salvo nas extremidades das faixas.

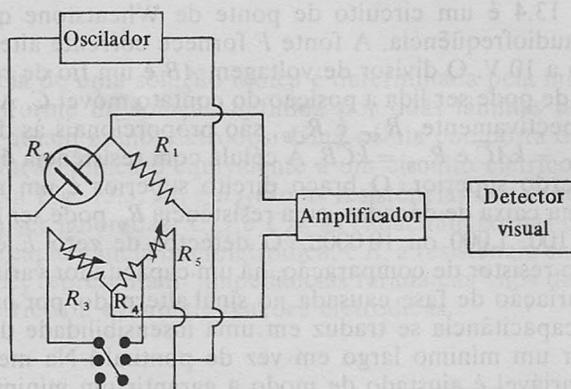


Fig. 13.5. Circuito de uma ponte de Wheatstone com detector visual.

São fabricadas pontes que efetuam medidas de condutância a uma exatidão de 0,01% ou até mesmo melhor. Entretanto, para a maioria dos trabalhos analíticos, é suficiente uma exatidão de 0,5 a 1%.

13.3.3. Medida da Condutância com Circuitos de Amplificadores Operacionais

Alguns instrumentos para a condutometria começam a ser construídos à base de amplificadores operacionais. A equação básica de um amplificador inversor, segundo a Eq. 1-29, é $v_o = -v_i(R_f/R_i)$. Quando o amplificador opera com c-a, o efeito do sinal negativo é, simplesmente, a mudança de fase da tensão em 180° . Ligando uma célula

condutométrica como impedância de entrada (R_i), a voltagem de saída será linearmente proporcional à condutância da solução (2,3).

A Fig. 13.6 refere-se a um titulador condutométrico eletrônico (4). Omita-se, de momento, a parte do circuito à esquerda do ponto *A*. O amplificador de controle nº 2 mantém seu ponto de soma (e, portanto, o eletrodo da célula não ligado em terra) em potencial de terra para c-d e, simultaneamente, a 10 mV c-a de pico a pico (a 1 000 Hz). Então haverá fluxo de corrente pela célula conforme a lei de Ohm. A mesma corrente fluirá através do resistor de realimentação R_f . A configuração do amplificador é um seguidor com ganho com saída $v_2 = v_i [(R_f/R_i) + 1]$. O amplificador nº 3 simplifica a relação para $v_3 = v_i (R_f/R_i)$, sendo a voltagem de saída proporcional a R_f ou a $1/R_i$, conforme se queira. O filtro sintonizado de 1 kHz na realimentação do amplificador diminui o ruído inerente do circuito. O amplificador nº 1 permite compensar a condutância inicial da solução e fazer com que somente as variações na condutância da célula passem para a saída. Ele fornece a corrente requerida pela célula para que não flua corrente através de R_f , no ponto inicial da titulação.

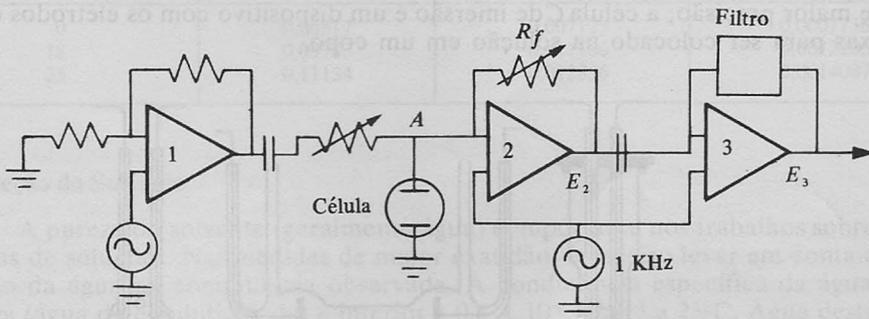


Fig. 13.6. Circuito de um titulador condutométrico eletrônico.

13.3.4. Células Condutométricas

Consistem, essencialmente, de um recipiente para a solução e dois eletrodos de platina em forma de lâminas alinhadas paralelamente, que definem uma coluna uniforme de solução. Os requisitos que uma célula condutométrica deve satisfazer dependem, em parte, do fim a que se destina, se para medidas absolutas (condutometria direta) ou relativas (titulação condutométrica) da condutância. Quando usada para medidas de condutância específica, ela precisa ter uma geometria constante conhecida; em geral, não é necessário conhecer os valores particulares dos parâmetros A (área do eletrodo) e l (distância entre as lâminas dos eletrodos), bastando conhecer a relação l/A ou constante da célula. No caso das células para titulações condutométricas, não é necessário conhecer o valor da constante da célula; então, o essencial é que os eletrodos se mantenham rigidamente em posições fixas durante a titulação.

Ordinariamente, os eletrodos de platina são recobertos com uma leve camada de negro de platina, que aumenta a área efetiva dos eletrodos e, desta maneira, as respectivas capacitâncias; o resultado é a minimização das correntes faradaicas. Os eletrodos são replatinizados sempre que as medidas se tornem erráticas ou se observe a perda da camada de negro de platina.

Os eletrodos a platinizar são limpos por imersão em solução sulfúrico-crômica e intensiva lavagem com água. Em seguida, o par é imerso em uma solução contendo 3% de ácido hexacloroplatínico e 0,001% de acetato de chumbo (para facilitar a deposição de platina) e ligado a uma bateria de 3 ou 4 V com um resistor variável em série. A eletrólise é conduzida sob evolução moderada de gás com inversão da polaridade a cada 15 segundos, até obtenção de um depósito cinza-claro (não preto). Então, os eletrodos

são lavados, colocados em ácido sulfúrico 0,5 *M* e submetidos à eletrólise com inversão da polaridade a cada 15 segundos, durante alguns minutos, para remover as impurezas oclusas. É evitada a deposição de uma camada espessa de negro de platina, que causaria efeitos de adsorção. Os elétrodos são finalmente lavados com água. Quando fora de uso, os elétrodos são conservados em água.

13.4. CONDUTOMETRIA DIRETA

13.4.1. Generalidades

A condutometria direta baseia-se em medidas de condutância específica. Seu campo de aplicação, na análise quantitativa, é relativamente limitado, em virtude da carência de especificidade da condutância; todos os íons presentes em uma solução contribuem para a condutância.

As células usadas para medidas de condutância específica devem possuir características apropriadas. Na Fig. 13.7, a célula *A* permite variar a constante da célula com um maior ou menor afastamento dos elétrodos; a célula *B* é apropriada para trabalhos de maior precisão; a célula *C* de imersão é um dispositivo com os elétrodos em posições fixas para ser colocado na solução em um copo.

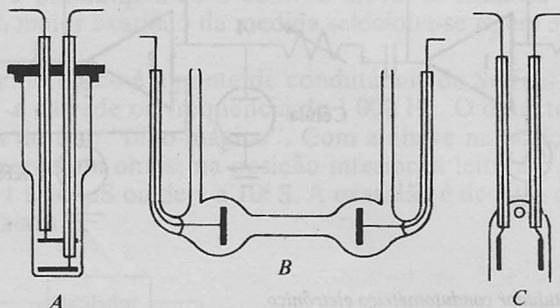


Fig. 13.7. Tipos de células de condutância.

As células são dimensionadas de modo que a condutância a medir fique situada entre 500 e 10 000 S. Para soluções com baixas condutâncias, a área (*A*) dos elétrodos deve ser grande e a distância (*l*) entre estes pequena; inversamente, para soluções com condutâncias elevadas, a área deve ser menor e a distância maior. A constante da célula (*l/A*) deve ser exatamente conhecida. Para uma apropriada cobertura da faixa de condutâncias das soluções iônicas, usam-se células com constantes desde 0,1 até 10.

De acordo com a Eq. 13-2, a condutância específica é

$$\kappa = L(l/A) \quad (13-10)$$

O controle da temperatura é importante nas medidas de condutância. Para medidas de condutância com exatidão de 1%, é preciso regular a temperatura em $\pm 0,5^\circ\text{C}$; para reduzir o erro a 0,1%, é necessário um controle de $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Nos trabalhos de exatidão moderada, usa-se um termostato a água; porém, os trabalhos de maior exatidão requerem um termostato à base de óleo leve de transformador, a fim de evitar indesejáveis efeitos de capacitância entre célula e terra.

13.4.2. Calibração das Células de Condutância

Em geral, a relação *l/A* de uma célula, para medidas de condutância específica, não é determinada, diretamente, a partir dos parâmetros *l* e *A*. Na prática, a constante

da célula é avaliada com base na medida da condutância L de uma solução com condutância específica conhecida colocada na célula a calibrar. Então, tem-se

$$l/A = \kappa/L \quad (13-11)$$

A calibração usa soluções de cloreto de potássio com concentrações conhecidas, cujas condutâncias foram estabelecidas com células de geometria perfeitamente definida. A Tab. 13-2 dá as condutâncias específicas de soluções padrões de cloreto de potássio para algumas temperaturas (5).

Tabela 13-2. Condutâncias específicas de soluções padrões de cloreto de potássio para diferentes temperaturas (em $S\text{ cm}^{-1}$).

| Temperatura, °C | Gramas de KCl em 1 000 g de solução (no vácuo) | | |
|-----------------|--|----------|-----------|
| | 71,1352 | 7,41913 | 0,745263 |
| 0 | 0,06517 | 0,007137 | 0,0007736 |
| 18 | 0,09783 | 0,011166 | 0,0012205 |
| 25 | 0,11134 | 0,012856 | 0,0014087 |

13.4.3. Correção do Solvente

A pureza do solvente (geralmente água) é importante nos trabalhos sobre condutâncias de soluções. Nas medidas de maior exatidão, é preciso levar em conta a contribuição da água na condutância observada. A condutância específica da água de alta pureza (água de condutividade) é inferior a $0,1 \times 10^{-6} S\text{ cm}^{-1}$ a 25°C . Água destilada em equilíbrio com dióxido de carbono da atmosfera (água de equilíbrio) possui uma condutância específica de cerca de $1 \times 10^{-6} S\text{ cm}^{-1}$.

As condutâncias específicas da maioria das soluções encontradas, na prática, são maiores do que $10^{-3} S\text{ cm}^{-1}$ e, então, a condutância específica da água pode ser ignorada. No caso de soluções com condutâncias específicas menores do que $10^{-3} S\text{ cm}^{-1}$, a contribuição da água deve ser descontada.

Todavia, nem sempre basta subtrair a condutância específica da água da condutância observada da solução. Esta correção somente é válida quando os íons do eletrólito presente na solução não reagem com as impurezas iônicas da água. Se a condutância da água for totalmente devida ao dióxido de carbono, por exemplo, a correção por subtração será válida no caso de o eletrólito ser cloreto de potássio, mas errônea se for cloreto de hidrogênio. No último caso, a ionização do ácido carbônico será suprimida em extensão virtualmente, completa pela presença de íon H^+ em concentração relativamente alta, proveniente do ácido mais forte.

13.4.4. Aplicações da Condutometria Direta

As principais se relacionam com a análise de misturas binárias formadas por água e um eletrólito e a determinação da concentração total de certas misturas de eletrólitos em concentrações relativas mais ou menos uniformes.

As medidas de condutância específica servem para determinar a concentração de soluções que contêm um único eletrólito forte; a análise requer a construção de curva de referência. A condutometria direta é, freqüentemente, um método rápido para determinar uma espécie condutora formada no processo da análise. Assim, nitrogênio em matéria orgânica pode ser determinado, por conversão, em amônia que é, então, absorvida em solução de ácido bórico para a medida da condutância.

A condutometria direta é usada na determinação da salinidade de água do mar em trabalhos oceanográficos. A medida da condutância específica é também usada para

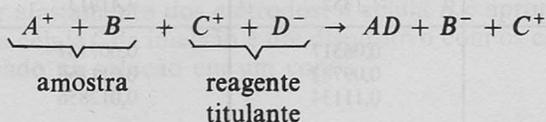
avaliar a pureza de água destilada ou desmineralizada; traços de impurezas iônicas elevam, notavelmente, a condutância específica da água. Os medidores de impureza são calibrados em termos de $\mu\text{S cm}^{-1}$ e de concentração (equivalente) de cloreto de sódio ($\mu\text{g ml}^{-1}$).

13.5 TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA

13.5.1. Fundamentos e Técnica

A titulação condutométrica acompanha a variação da condutância no curso da titulação. O ponto final é assinalado por uma descontinuidade na curva de condutância-volume.

Seja a titulação de uma solução de um eletrólito forte AB com uma solução de um outro eletrólito forte CD , em que o cátion A^+ da amostra se combina com o ânion D^- do reagente titulante, formando a espécie AD pouco ionizada ou fracamente solúvel:



Até o ponto de equivalência, a titulação envolve a gradual substituição de íons A^+ da amostra por íons C^+ do reagente titulante. Os íons B^- permanecem inalterados durante a titulação. Admita-se que a titulação se processe sem variação substancial do volume da solução da amostra. A maneira como varia a condutância da solução até o ponto de equivalência depende das mobilidades relativas das espécies A^+ (removida) e C^+ (introduzida). Três casos podem ocorrer: *a*) a condutância da solução decresce, até o ponto de equivalência, quando o íon A^+ possui uma mobilidade consideravelmente maior do que a do íon C^+ ($\lambda_{A^+}^0 > \lambda_{C^+}^0$) (Fig. 13.8a); *b*) a condutância da solução permanece praticamente inalterada quando as mobilidades dos íons A^+ e C^+ são mais ou menos iguais ($\lambda_{A^+}^0 \approx \lambda_{C^+}^0$) (Fig. 13.8b); *c*) a condutância da solução aumenta quando a mobilidade do íon A^+ é consideravelmente menor do que a do íon C^+ ($\lambda_{A^+}^0 < \lambda_{C^+}^0$) (Fig. 13.8c). Após o ponto de equivalência, o excesso do reagente titulante ocasiona a elevação da condutância, em qualquer um dos casos.

A figura 13.8a está incorreta. O correto está em vermelho. O próprio texto indica isso.

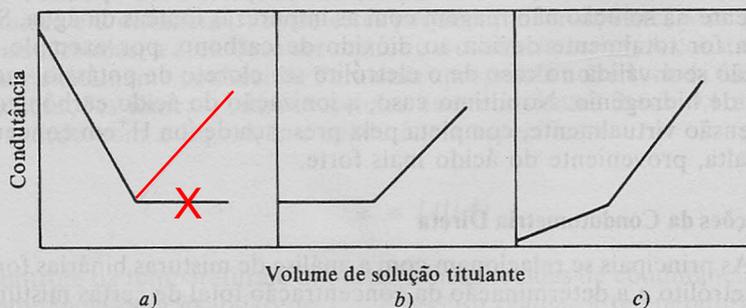


Fig. 13.8. Tipos de curvas de condutância-volume.

A titulação condutométrica requer uma célula que possibilite a fácil adição dos incrementos da solução titulante e as sucessivas medidas de condutância. A célula não precisa ser calibrada, bastando que os eletrodos permaneçam em posições fixas durante a operação (Fig. 13.9). Às vezes, usa-se, simplesmente, um copo aberto com os eletrodos fixos em um suporte. Os eletrodos são duas lâminas de platina com áreas superficiais de, aproximadamente, 1 cm^2 . A distância entre os eletrodos é fixada de acordo com a

condutância da solução; menor para as soluções de baixa condutância, e maior para as de condutância elevada. As lâminas são dispostas em posição vertical; então, se houver formação de precipitado durante a titulação, não depositará material sólido sobre as lâminas.

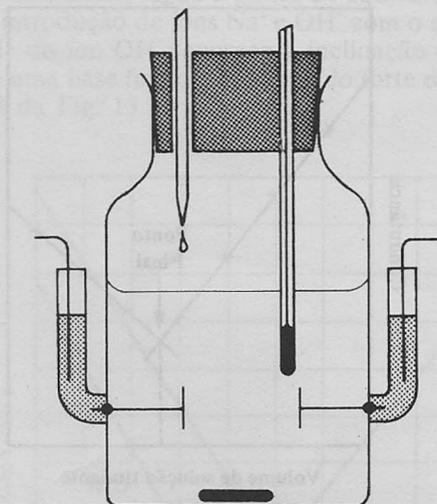


Fig. 13.9. Célula para titulações condutométricas.

A solução padrão é adicionada de uma microbureta em sucessivos incrementos; após cada um, a condutância da solução é medida. A adição da solução padrão ocasiona um certo aumento de volume e, portanto, um certo efeito de diluição, que se reflete na condutância. O efeito de diluição é grandemente diminuído com o uso de uma solução 10 a 20 vezes mais concentrada do que a solução em estudo, com respeito à espécie interessada. Ele pode ser corrigido multiplicando a condutância achada pelo fator $(V + v)/V$, em que V é o volume da solução original e v o volume total da solução padrão adicionado.

Na maioria das titulações, é dispensável a termostatização da célula. Porém, nas titulações que envolvem considerável calor de reação, é recomendável um dispositivo de temperatura constante para a célula. Às vezes, basta colocar um termômetro na solução e cuidar para manter a temperatura, durante a titulação, dentro de uma faixa de $\pm 1^\circ\text{C}$ em torno da temperatura inicial. Para que os erros nas medidas de condutância não sejam superiores a 0,2%, a temperatura deve ser controlada em $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Os dados da titulação são lançados graficamente para obter a curva de condutância-volume, que consiste em dois ramos: o primeiro, ramo de reação, dá a variação da condutância desde o início da titulação até o ponto de equivalência; e o segundo, ramo do reagente, dá a variação após o ponto de equivalência. A interseção dos dois ramos dá o ponto final (Fig. 13.10). A localização deste ponto requer um número de medidas, antes e depois do ponto de equivalência, suficiente para definir, convenientemente, a curva de condutância-volume. Quando a reação envolve apenas eletrólitos fortes, os ramos de reação e do reagente são linhas retas. Assim, bastam três ou quatro medidas, antes do ponto de equivalência, e outras tantas depois. Quando eletrólitos fracos participam da reação, o ramo de reação é curvilíneo e, então, é necessário efetuar um número maior de medidas.

Na medida em que uma reação não se completa no ponto de equivalência, a curva de condutância-volume se afasta da linearidade nas suas imediações. O afastamento será tanto maior quanto mais incompleta for a reação no ponto de equivalência. As porções lineares dos dois ramos são melhor definidas com medidas suficientemente

afastadas do ponto de equivalência; então, o excesso de uma das espécies envolvidas na reação faz esta se processar de forma mais completa. O ponto final é dado pela interseção dos segmentos lineares dos dois ramos extrapolados.

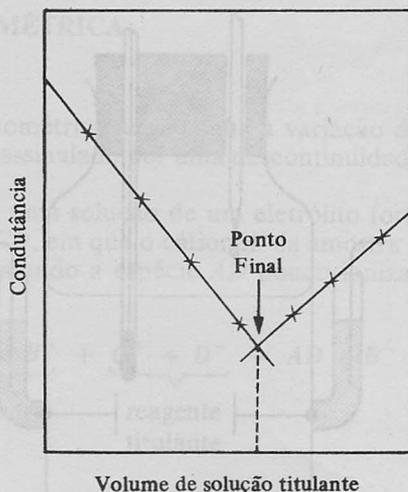


Fig. 13.10. Ponto final na titulação condutométrica.

Para uma maior exatidão na localização do ponto final, é desejável que os dois ramos da curva de condutância-volume formem um ângulo agudo. Para um ângulo muito obtuso, uma pequena diferença na medida da condutância acarreta um erro considerável na localização do ponto final. A inclinação do ramo de reação, quando se trata de uma reação entre eletrólitos fortes, depende das mobilidades relativas do íon substituído e do íon introduzido em lugar daquele (Fig. 13.8). O ramo do reagente será ascendente sempre que o reagente titulante for um eletrólito forte; quando o reagente titulante for um eletrólito fraco, a condutância manter-se-á quase constante, após o ponto de equivalência. O ângulo formado pelos dois ramos aumenta com a diluição. Finalmente, apenas uma fraca variação da condutância é observada quando a solução contém uma grande concentração de eletrólitos estranhos. Assim, a variação da condutância, devida à reação, é pequena em comparação com a condutância total e, conseqüentemente, não pode ser medida com exatidão.

A titulação condutométrica é aplicável a níveis de concentração muito baixos, até cerca de $10^{-4} M$. As medidas de condutância são feitas a uma precisão de $\pm 1\%$. Com termostatos e pontes de alta qualidade, a precisão, nas medidas de condutância, pode alcançar o nível de $\pm 0,1\%$. Sob condições favoráveis, o ponto final nas titulações condutométricas é localizado com um erro relativo de, aproximadamente, $0,5\%$.

Em princípio, o campo de aplicação da titulação condutométrica abrange os vários tipos de reação. Porém, a possibilidade de estender a titulação condutométrica às reações de oxidação-redução é muito limitada. Em geral, estas se processam em presença de elevada concentração de íon hidrogênio, resultando, assim, uma fraca variação da condutância sobreposta a uma forte condutância de fundo.

13.5.2. Titulações de Neutralização

As titulações de neutralização, em técnica condutométrica, são favorecidas pelas elevadas mobilidades dos íons H^+ e OH^- em comparação com as dos demais íons.

Ácidos e bases fortes. As titulações de ácidos fortes com bases fortes e vice-versa apresentam pontos finais nítidos. A Fig. 13.11 refere-se à titulação de ácido clorídrico com hidróxido de sódio. As linhas contínuas dão a variação da condutância durante a

titulação; as linhas tracejadas indicam as contribuições das espécies iônicas individuais. Com a neutralização, os íons H^+ ($\lambda_{H^+}^0 = 349,8$) são substituídos por íons Na^+ ($\lambda_{Na^+}^0 = 50,1$); a condutância decresce notavelmente ao longo do ramo de reação. No ponto de equivalência, as concentrações dos íons H^+ e OH^- alcançam um mínimo e, então, a solução exibe a mais baixa condutância. Após o ponto de equivalência, a condutância é ascendente em virtude da introdução de íons Na^+ e OH^- com o excesso do reagente titulante. A elevada mobilidade do íon OH^- favorece a inclinação do ramo do reagente.

A titulação de uma base forte com um ácido forte dá uma curva de condutância-volume semelhante à da Fig. 13.11.

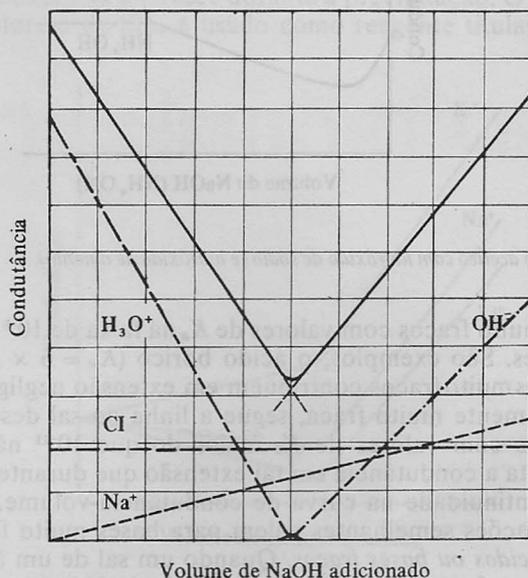


Fig. 13.11. Titulação de ácido clorídrico com hidróxido de sódio.

Os ácidos e bases moderadamente fortes, com valores de K entre 10^{-1} e 10^{-3} , podem ser titulados com bases e ácidos fortes, respectivamente. Os ácidos e bases com valores de K em torno de 10^{-3} são suficientemente não dissociados para dar linhas curvas antes do ponto de equivalência.

Ácidos e bases fracos. São os ácidos e bases com valores de K entre 10^{-4} e 10^{-7} . A Fig. 13.12 corresponde à titulação de ácido acético ($K_a \approx 10^{-5}$) com hidróxido de sódio. A titulação começa com uma condutância relativamente fraca; a solução possui uma concentração moderada de íon H^+ . A adição da base liberta íon acetato, que reprime a ionização do ácido acético e reduz ainda mais a concentração de íon H^+ . A reação de neutralização é acompanhada de um progressivo aumento das concentrações dos íons Na^+ e acetato. Primeiramente, predomina o efeito do decréscimo da concentração de íon H^+ e observa-se uma queda na condutância a um mínimo. Depois, a concentração do íon H^+ é estabilizada na região tamponada e a formação do sal ocasiona uma elevação linear da condutância.

Quando um ácido fraco é titulado com uma base fraca, por exemplo, hidróxido de amônio, o ramo de neutralização é semelhante ao observado na titulação com uma base forte, pois o sal formado é igualmente um eletrólito forte. Porém, após o ponto de equivalência, a condutância permanece praticamente inalterada por ser o reagente titulante um eletrólito fraco, cuja ionização é reprimida pelo sal formado. Na Fig. 13.12, a linha tracejada refere-se à titulação de ácido acético com hidróxido de amônio. Em geral, melhores pontos finais são obtidos para ácidos fracos com valores de K_a entre 10^{-4}

e 10^{-7} , quando titulados com hidróxido de amônio em vez de uma base forte. Quando $K_a < 10^{-7}$, o hidróxido de amônio deixa de ser satisfatório, pois a hidrólise do sal formado produz um apreciável arredondamento da curva no ponto de equivalência.

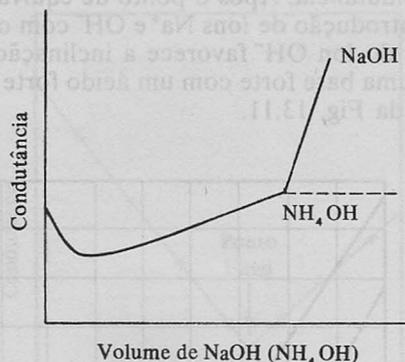


Fig. 13.12. Titulação de ácido acético com hidróxido de sódio (e hidróxido de amônio).

Ácidos muito fracos com valores de K_a na faixa de 10^{-8} a 10^{-10} podem ser titulados com bases fortes. São exemplos, o ácido bórico ($K_a = 6 \times 10^{-10}$), e o fenol ($K_a = 1 \times 10^{-10}$). Os ácidos muito fracos contribuem em extensão negligenciável para a condutância; esta, inicialmente muito fraca, segue a linha do sal desde o início da titulação.

Os ácidos com valores de K_a maior do que 10^{-11} não podem ser titulados; a hidrólise aumenta a condutância em tal extensão que durante a titulação não se verifica nenhuma descontinuidade na curva de condutância-volume.

Considerações semelhantes valem para bases muito fracas.

Sais de ácidos ou bases fracas. Quando um sal de um ácido fraco é titulado com um ácido forte, o ânion do ácido fraco é substituído pelo ânion do ácido forte, e o próprio ácido fraco não ionizado é libertado. Na titulação de acetato de sódio com ácido clorídrico, a primeira parte da curva de condutância-volume é levemente ascendente, pois a mobilidade do íon cloreto ($\lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 76,4$) introduzido é um pouco maior do que a do íon acetato ($\lambda_{\text{acetato}}^0 = 40,9$).

Quando a constante de ionização do ácido libertado é menor do que cerca de 5×10^{-5} , é possível titular soluções de sais com concentração 0,01 N; já para soluções 0,1 N, a constante pode chegar até 5×10^{-4} .

Considerações análogas são válidas a propósito da titulação de sais de bases fracas com bases fortes.

13.5.3. Titulações de Precipitação e Complexação

Nestas titulações, as variações de condutância não são tão extensas quanto as observadas nas titulações de neutralização, pois a mobilidade de nenhum outro íon se aproxima às dos íons H^+ e OH^- .

Nas titulações de precipitação, a exatidão depende da velocidade de formação, da pureza e da solubilidade do composto pouco solúvel. A formação dos precipitados microcristalinos não é instantânea. A condutância não se torna imediatamente constante após os incrementos da solução titulante. A titulação condutométrica não dá bons resultados quando o precipitado exibe fortes propriedades adsorventes. É vantajoso que o precipitado apresente um produto de solubilidade bastante baixo. Um precipitado com produto de solubilidade em torno de 10^{-12} contribui muito pouco para a condutância total; já um produto de solubilidade em torno de 10^{-6} acarreta um arredondamento dos ramos de reação e do reagente nas vizinhanças do ponto de equivalência. O produto de solubilidade não deve ser maior do que 5×10^{-5} , na titulação de uma solução 0,1 N;

no caso de uma solução 0,001 *N*, a solubilidade não deve ser maior do que 5×10^{-9} . A solubilidade dos precipitados é, freqüentemente, reduzida por adição de etanol (30-40%), que também acelera a completa precipitação. A adição de etanol provoca uma sensível elevação da temperatura; a titulação somente deve ser iniciada depois que a mistura tenha entrado em equilíbrio térmico.

A Fig. 13.13 mostra as curvas de condutância-volume referentes a titulações de soluções de nitrato de prata com cloreto de lítio, sódio ou potássio. Em tais titulações, o íon prata ($\lambda_{\text{Ag}^+}^{\circ} = 61,9$) é substituído por íons Li^+ ($\lambda_{\text{Li}^+} = 38,7$), Na^+ ($\lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} = 50,1$) ou K^+ ($\lambda_{\text{K}^+}^{\circ} = 73,5$), respectivamente. Quando o reagente titulante é cloreto de potássio, o ramo da precipitação de cloreto de prata é ascendente; nas titulações com cloreto de lítio ou sódio, a condutância decresce durante a precipitação. O ângulo mais apropriado é obtido quando cloreto de lítio é usado como reagente titulante.

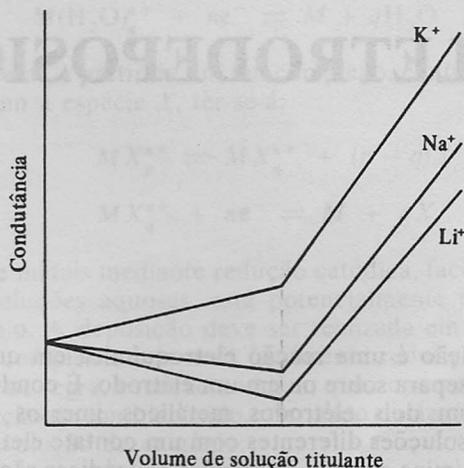


Fig. 13.13. Titulação de nitrato de prata com cloretos de lítio, sódio e potássio.

As titulações condutométricas baseadas em reações de complexação são menos numerosas. Alguns metais são satisfatoriamente titulados com EDTA. Uma solução de perclorato de mercúrio(II) pode servir para a titulação de cloreto.

Referências Bibliográficas

1. ROBINSON, R. A. & STOKES, R. H. *Electrolyte Solutions*. 2. ed. London, Butterwords, 1970.
2. EWING, G. W. *J. Chem. Ed.* 51, A469, 1974.
3. REILLEY, C. N. *J. Chem. Ed.* 39, A853, 1962.
4. MUELLER, T. R., STELZNER, R. W., FISCHER D. J. e JONES, H. C. *Anal. Chem.* 37, 13, 1965.
5. JONES G. & BRADSHAW, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1780, 1933.