

ANÁLISE INSTRUMENTAL

FUNDAMENTOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

FUNDAMENTOS DE POTENCIOMETRIA

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

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

FUNDAMENTOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

FUNDAMENTOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

O que é a Química Eletroanalítica?

Métodos Analíticos { Quantitativos { Propriedades Elétricas das Soluções
Qualitativos

Duas Classes { Interfaciais { Eletrodo/Solução
Não-Interfaciais { Seio da Solução

Métodos Analíticos { Diretos
Indiretos (Titulação)

FUNDAMENTOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- **Abreviações úteis:**
- **Célula Eletroquímica (CE)**
- **Diferença de potencial (ddp)**
- **Força Eletromotriz (fem)**
- **Voltagem = fem = ddp**
- **Ponto de Equivalência (P_{Eq})(PE)**
- **Ponto Final (PF)**

FUNDAMENTOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**

- **Reação Redox:** uma reação que envolve a transferência de elétrons de uma espécie para outra.

- **Agente Oxidante ou Oxidante:** Quando ganha elétrons de outra espécie.

- **Agente Redutor ou Redutor:** Quando perde elétrons para outras espécie.

- **Exemplo:**



- **Agente** **Agente**

- **Oxidante** **Redutor**

FUNDAMENTOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA

- **Carga Elétrica (q)**

- A carga elétrica, **q**, é medida em Coulombs (C).

- Carga elétrica de um elétron é $1,602 \times 10^{-19} \text{C}$

- Então:

- 1(um) mol de elétrons possui carga de:

- $(1,602 \times 10^{-19} \text{C}) \times (6,022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}) = 9,649 \times 10^4 \text{C}$ que é chamada de **Constante de Faraday, F**.

- **Relação carga e N^o de mols**

$$q = n \cdot F \quad (2)$$

Unidades:

q = Coulombs

n = Número de moles de elétrons

F = Coulombs por mol de elétrons

Obs.: n = Número de elétrons transferidos.

FUNDAMENTOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA
- **Exemplo:** Relacionando o número de Coulombs com a Quantidade das espécies produzidas ou consumidas em uma reação.
- **Exercício.1:**
- Se 5,585g de Fe^{3+} forem reduzidos conforme a reação a seguir, quantos coulombs de carga devem ter sido transferidos do Fe^{2+} para Fe^{3+} ?
- $\text{Fe}^{3+} + \text{V}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{V}^{3+}$ Reação.(1)

FUNDAMENTOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA

- **Resposta-Exercício.1:**

- Primeiro verificamos que 5,585g de Fe³⁺ são iguais a 0,100 mol de Fe³⁺. Como cada íon Fe³⁺ requer **um elétron** [ver Reação.(1)], 0,100mol de elétrons deve ser transferido. Utilizando a constante de Faraday, determinamos que 0,100mol de elétrons corresponde a:



$$q = nF = (0,100 \text{ número de mols de } \bar{e})(9,649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mols.de.e}})$$

$$q = 9,649 \times 10^3 \text{ C}$$

FUNDAMENTOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA

- **Corrente Elétrica:**

- É quantidade de carga fluindo a cada segundo através de um circuito é chamada de **corrente elétrica (I)**.
- Unidade de corrente elétrica é **ampére (A)**
- Uma **corrente elétrica de 1(um) ampére (A)** representa uma carga de **um coulomb por segundo** fluindo por um determinado ponto de um circuito elétrico.

FUNDAMENTOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- Células Galvânicas
- Notação de barras
- As células eletroquímicas são descritas apenas dois símbolos:
- | = fronteiras entre fases diferentes
- || = Ponte salina
- **Oxidação || Redução**
- Uma célula eletroquímica representado por diagrama de barras
- $\text{Cd(s)} | \text{CdCl}_2(\text{aq}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$
- Uma célula eletroquímica representado por diagrama de barras
- $\text{Cd(s)} | \text{Cd(NO}_3)_2(\text{aq}) || \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{Ag(s)}$

FUNDAMENTOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- **EQUAÇÃO DE NERNST**
- Usa o princípio de **Le Châtelier**
- A força motriz resultante para uma reação química é expressa **pela equação de Nernst**, cujos dois termos incluem a **força motriz sob condições padrões (E^0 , que se aplica quando todas as atividades (\mathcal{A}) são unitárias)** e um termo e mostrando a dependência em relação às concentrações dos reagentes.
- ******* Através da **equação de Nernst** obtemos a **ddp** de uma CE, onde os reagentes não possuem atividade unitária.

FUNDAMENTOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- Equação de Nernst para uma meia-reação



$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a} \quad (13)$$

- E^0 = Potencial-padrão ($\mathcal{A}_A = \mathcal{A}_B = 1$)
- R = Constante dos gases ($8,314\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) = 8,314 \text{ (V}\cdot\text{C}/(\text{k}\cdot\text{mol}))$)
- T = Temperatura (OK)
- n = Número de elétrons na meia reação
- F = Constante de faraday ($9,649 \times 10^4 \text{C/mol}$)
- \mathcal{A}_i = Atividade da espécie i .

FUNDAMENTOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- Equação de Nernst para uma reação completa

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log Q$$

$$Q = \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a}$$

FUNDAMENTOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- Equação de Nerst pode também fornecer:
- **Constante de Equilíbrio (K) e o valor de E^0**
- **Determinação do valor de K para reações Globais que não são Redox**

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

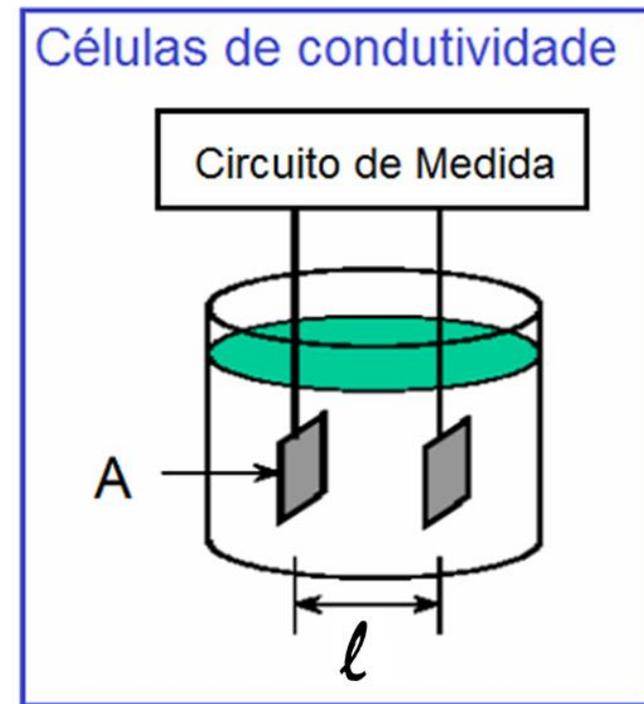
- **CONDUTIMETRIA:** Medida da condutividade elétrica da solução

$$R = \rho \ell / A$$

- Resistência (R); Resistividade Específica (ρ); Distância entre os eletrodos (ℓ); Área do Eletrodo (A).

$$I = \frac{U}{R}$$

- Corrente (I); Voltagem (U); Resistência (R).



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

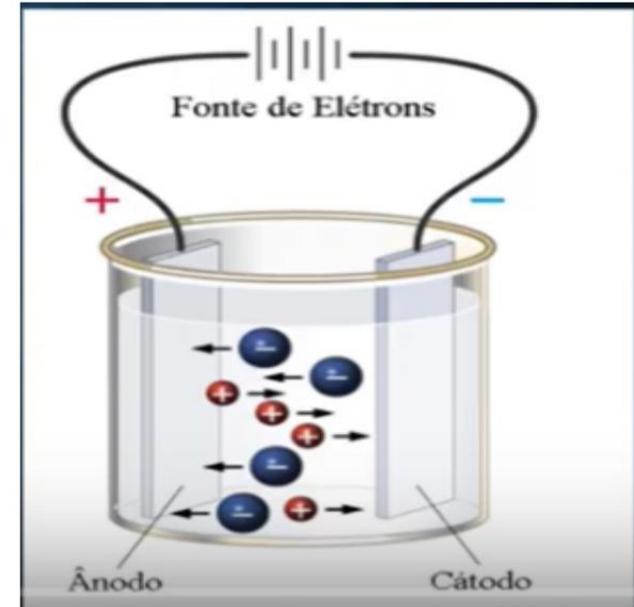
- Caminho dos íons

- TIPOS DE ÍONS/CONDUTIVIDADE

(Tamanho-Carga dos íons/Resistência)

- Tipos de íons: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ (Hidratado)

- Íons de diferentes cargas: Mg^{++} ; Al^{+++} (Hidratados)



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

$$C = 1/R$$

- Condutância (C) sua unidade é (S) Simmens
- Resistência (R) sua unidade é (Ω) Omega

$$R = \rho \ell/A$$

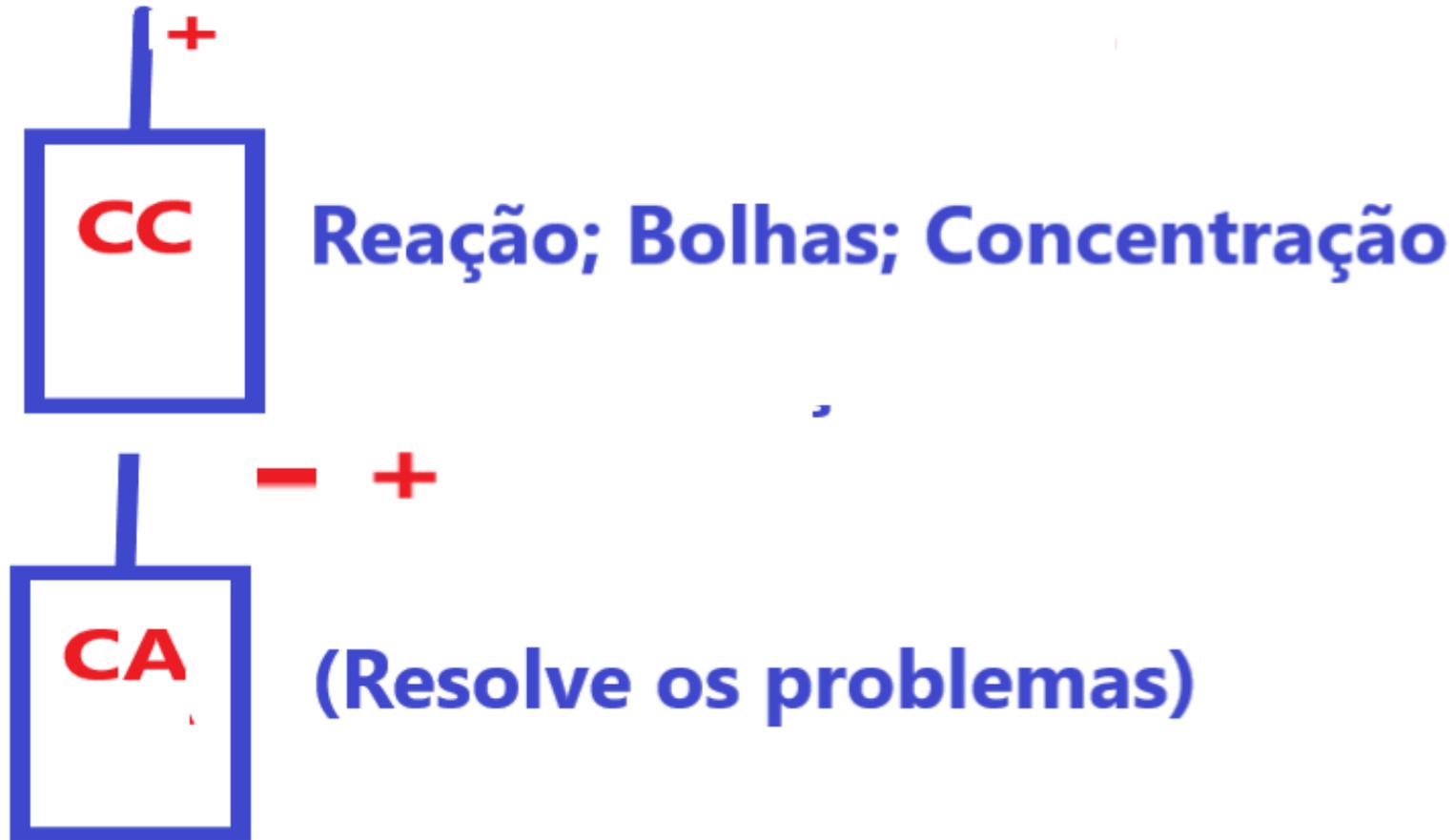
- Resistividade Específica (ρ)

$$\kappa = 1/\rho$$

- Condutividade é o inverso da Resistividade Específica
- Para que serve?
- Serve para medir a resistência de uma solução

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

Diferente tipos de correntes



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

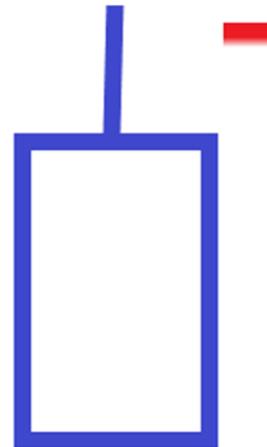
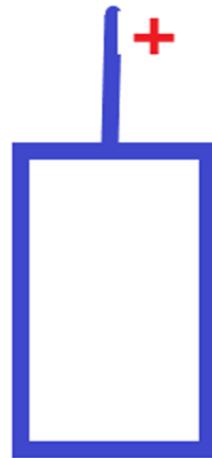
CÉLULAS CONDUTIMÉTRICAS



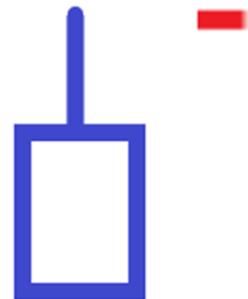
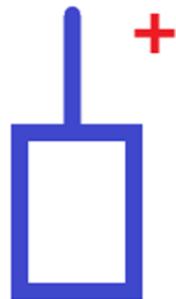
FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

TAMANHO DO ELETRODO

Diferentes eletrodos



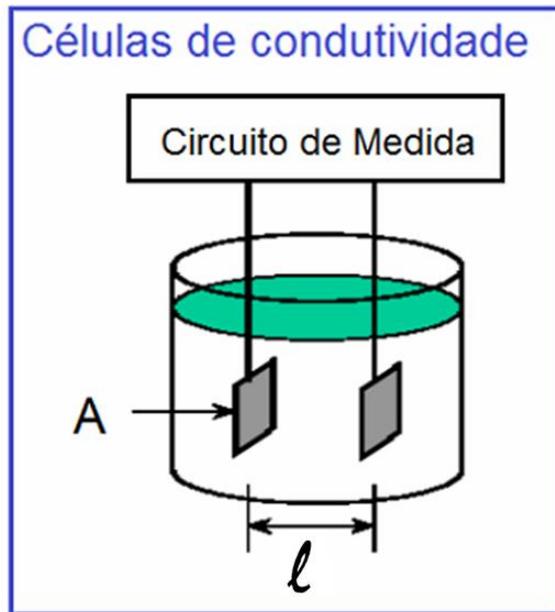
Solução diluída



Solução Concentrada

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- Sabemos que: \neq ions \neq condutividade
- Por definição: **1F = 1mol de elétrons** (Faraday)
- Condutância equivalente (Λ): permite comparar a condutância de diferentes íons.



- **1Eq de íons**

- **$l = 1\text{cm}$**

- **$\Lambda = \kappa \cdot 1000 / C$**

κ = Resistividade Específica

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

CONDUTÂNCIA EQUIVALENTE (Λ)

- $R = \rho \ell / A$
- Condutância (L)
- $L = \frac{1}{R} = \mathbf{1/\rho} \cdot A/\ell$
- $\mathbf{1/\rho} = \mathcal{K}$ (Inverso da resistência é a condutância específica)
- $L = \mathcal{K} \cdot A/\ell$
- Sabemos que Concentração (C)
- $C = \text{n}^{\circ}\text{-de eq.}/V_{\text{Litros}}$

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- **CONDUTÂNCIA EQUIVALENTE (Λ)**
- **Transformar litros em cm^3 .**
- **Concentração (C)**
- **$C = \frac{1000}{V_{\text{cm}^3}}$**
- **$V = \frac{1000}{C}$**
- **$V = \ell \cdot A$ onde ($\ell = 1\text{cm}$)**
- **$V=1000/C$**
- **A Condutância Equivalente será: $\Lambda = \kappa \cdot 1000/C$**
- **$\kappa =$ Resistividade Específica**

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

CONDUTÂNCIA EQUIVALENTE (Λ)

- Para soluções bem diluídas (íons independentes)
- **Condutância Equivalente da Solução (Λ):** $\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$

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

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

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

CONDUTÂNCIA EQUIVALENTE (Λ)

- Observa dois valores altos:

$$\text{H}^+ = 349,8$$

$$\text{HO}^- = 198,3$$

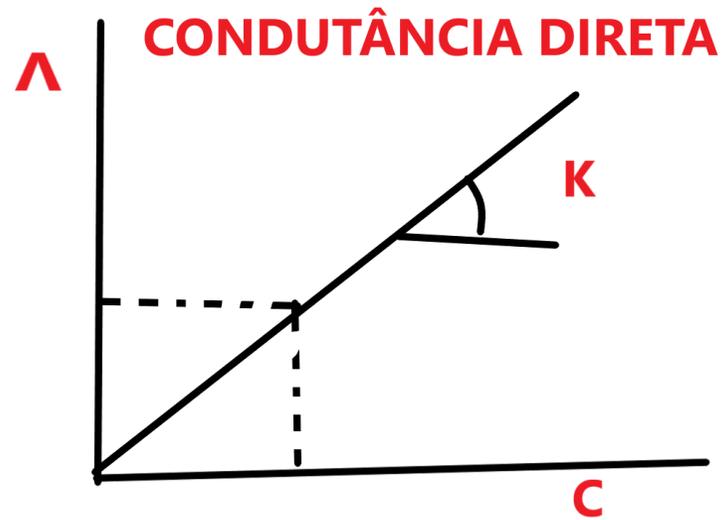
- Porque isso acontece?
- Porque além do transporte normal dos íons, eles usam a transferência de carga com água.



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

CURVA PADRÃO

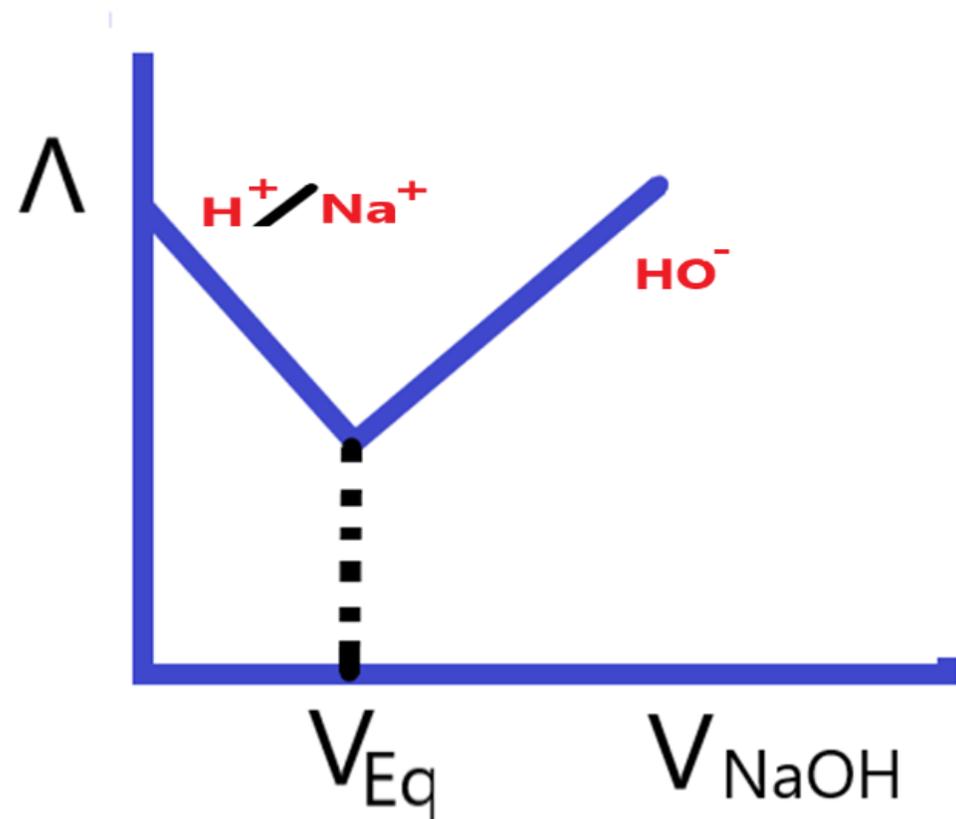
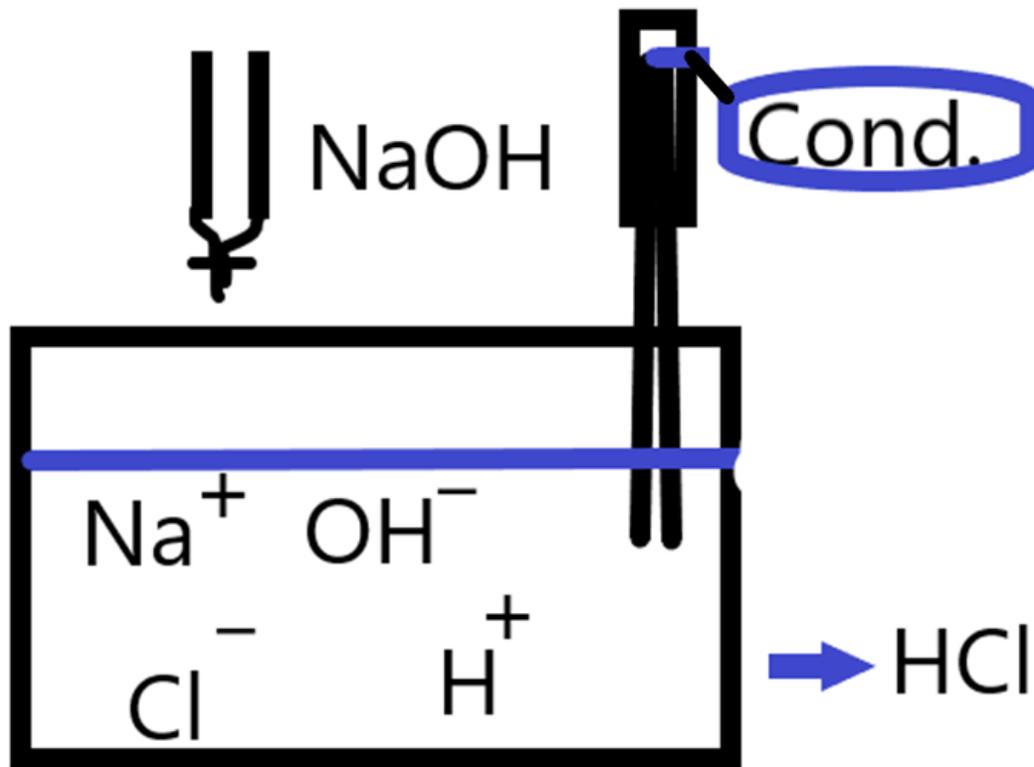
- Quando temos eletrodo forte em água
- Usa-se Condutimetria Direta
- Prepara-se algumas soluções de concentração conhecidas
- Faz uma curva padrão:



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA (Ácido Forte e Base Forte)

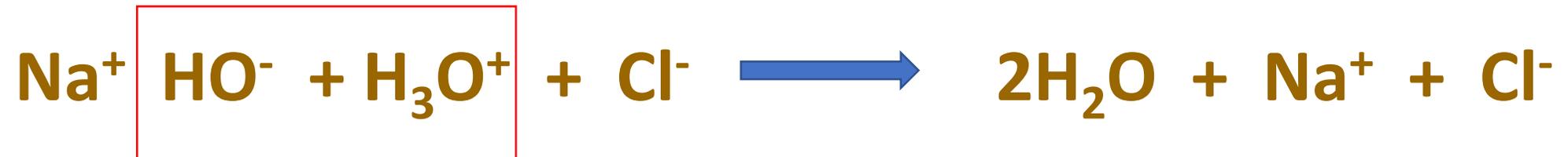
$$\Lambda = \lambda_{+} + \lambda_{-}$$



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA (Ácido Forte e Base Forte)

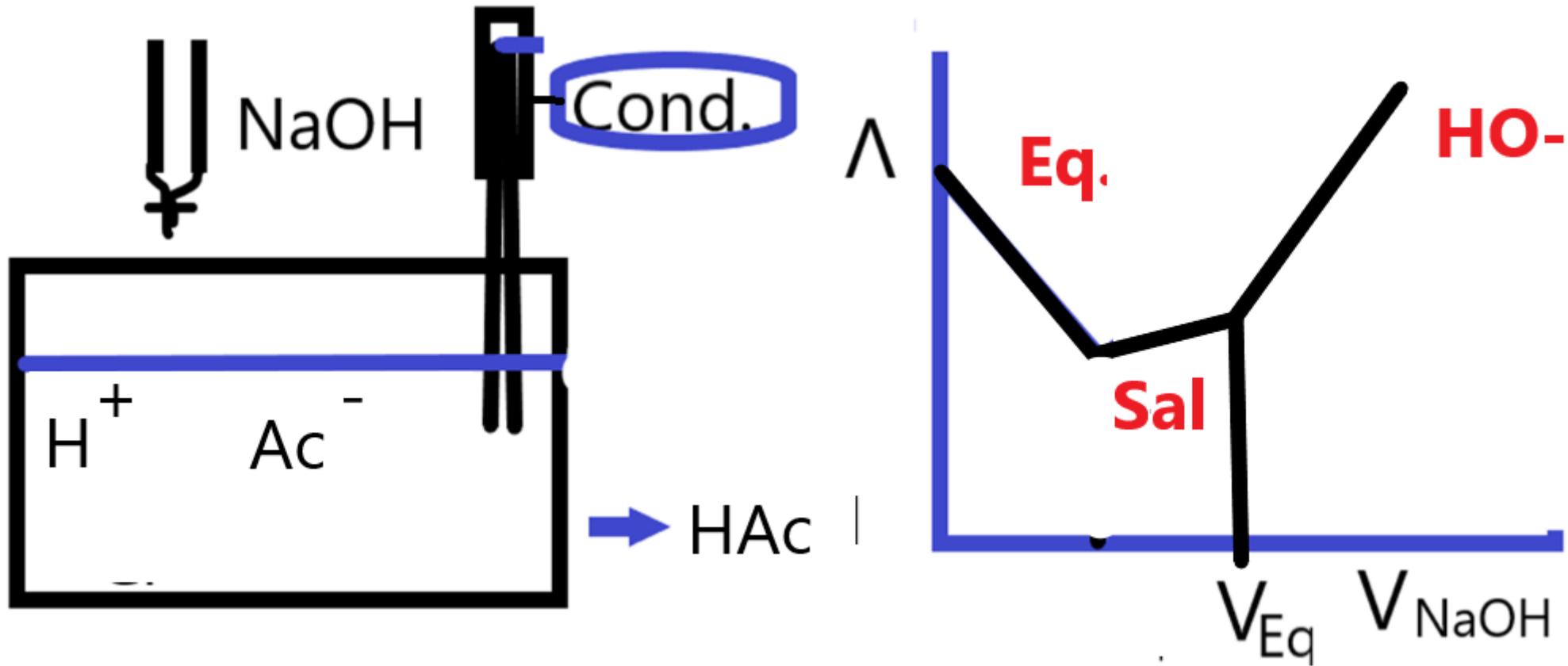
- Reações da Titulação Condutimétrica:



- Troca H^+ por sódio vai decrescer o primeiro ramo
- Após o ponto de Equivalência vai aumentar o segundo ramo pelo excesso de HO^-

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA (Ácido Fraco e Base Forte)



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA (Ácido Fraco e Base Forte)

- Reações:



- **Ácido acético péssimo condutor não dissocia**

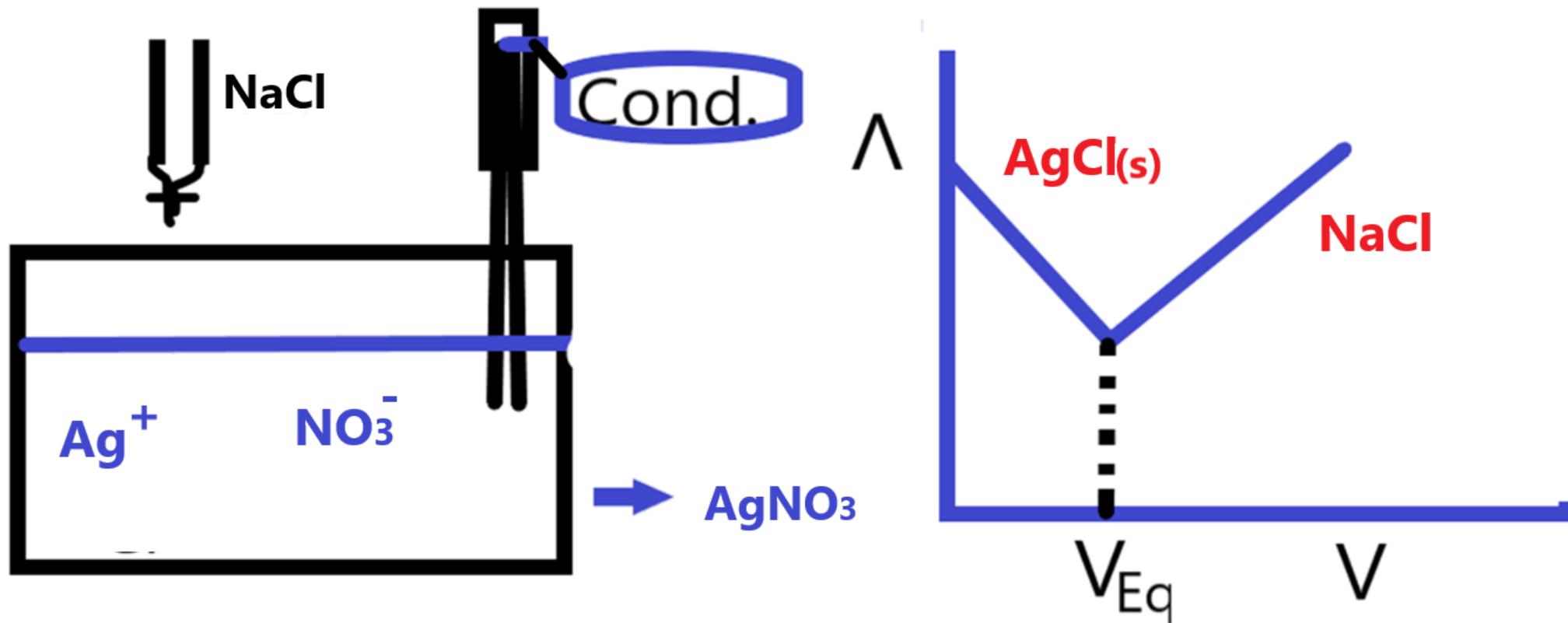
- **No Equilíbrio:**



- **O Na⁺ cresce o segundo ramo**
- **Excesso de HO⁻ o cresce o terceiro ramo**
- **OBS.: Condutimetria é melhor método para ácidos fracos**

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO ($\text{AgNO}_3/\text{NaCl}$)



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO (AgNO₃/NaCl)

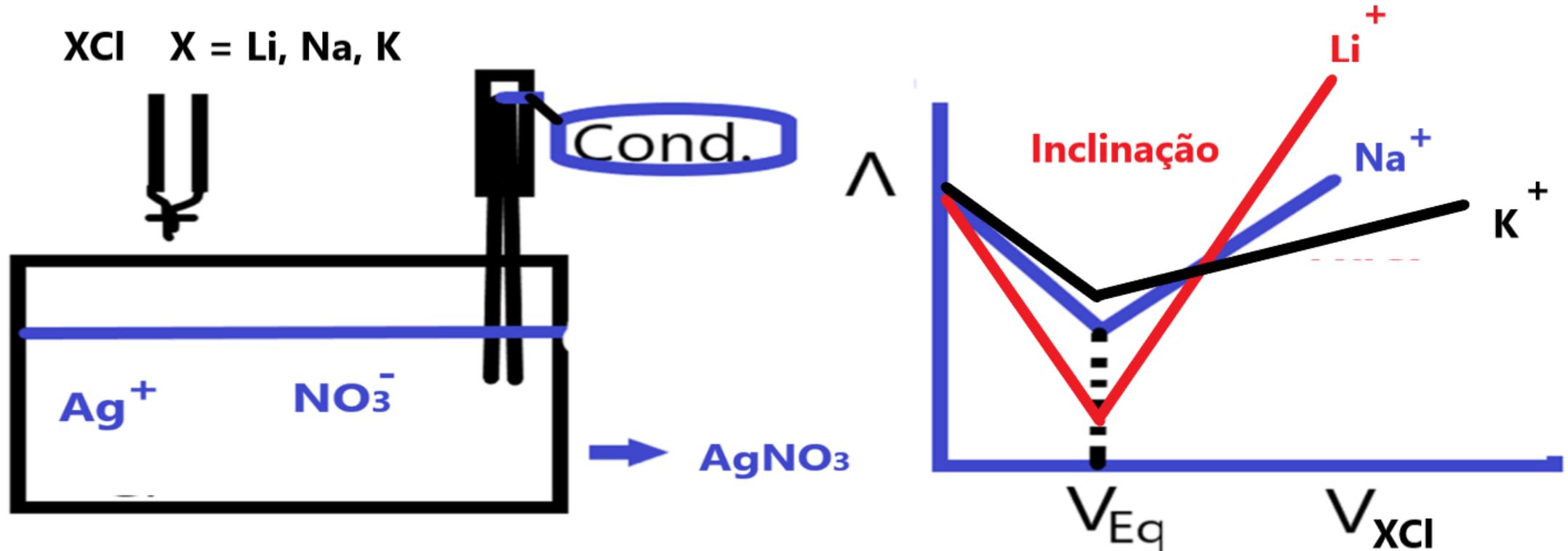
- Reações:



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO (AgNO_3/XCl)

- Substituir o Sódio por Lítio e Potássio o que aconteceria?



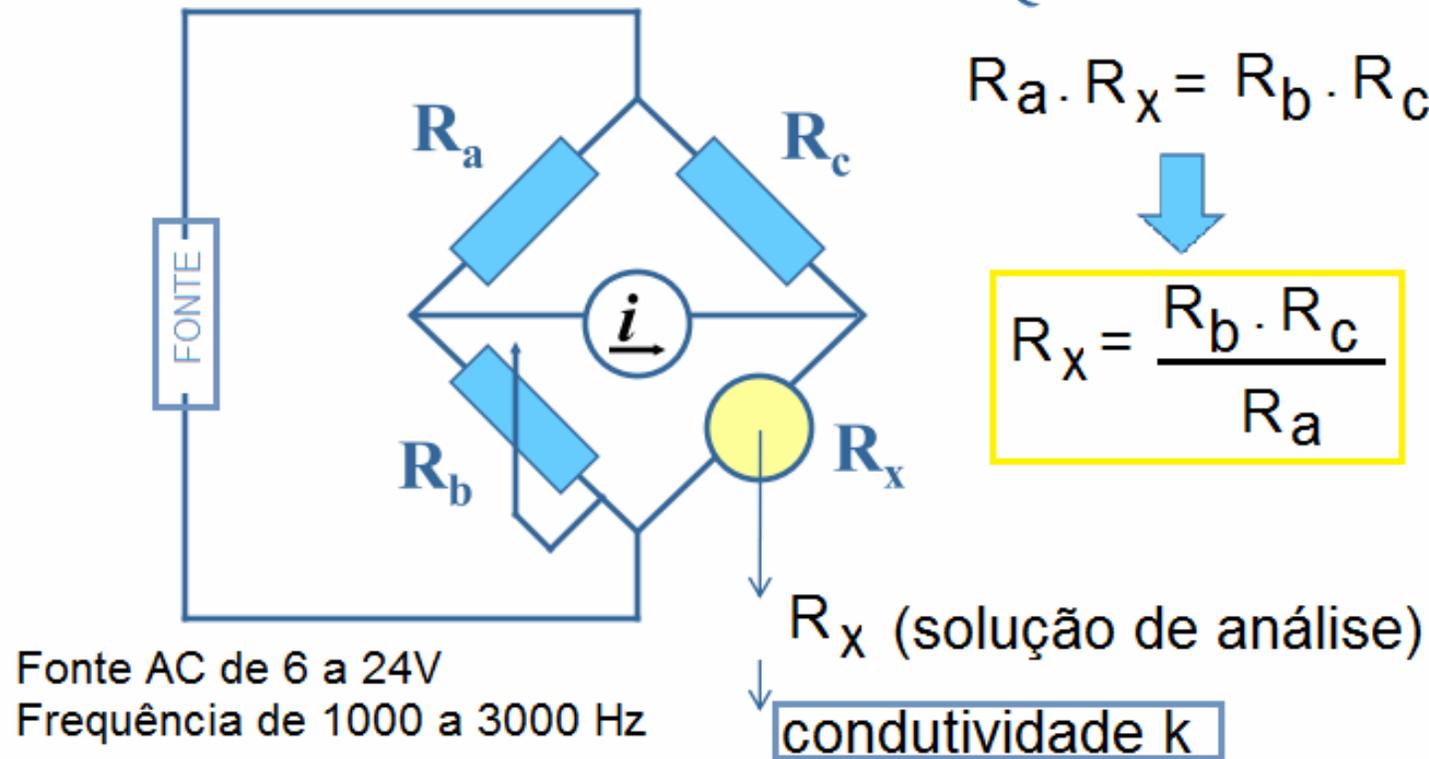
OBS.: Titulante sempre mais concentrado (volume)

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- 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**
- A **condutividade** de uma solução eletrolítica a qualquer temperatura depende somente dos **íons presentes e da sua concentração**.
- Quando uma solução de um eletrólito é diluída, a **condutividade decresce** porque menos íons estão presentes por cm^3 da solução que carrega a corrente.
- **efeitos interiônicos,**

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- **MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE (PONTE DE WHEATSTONE)**
- **Três resistências com valores conhecidos.**

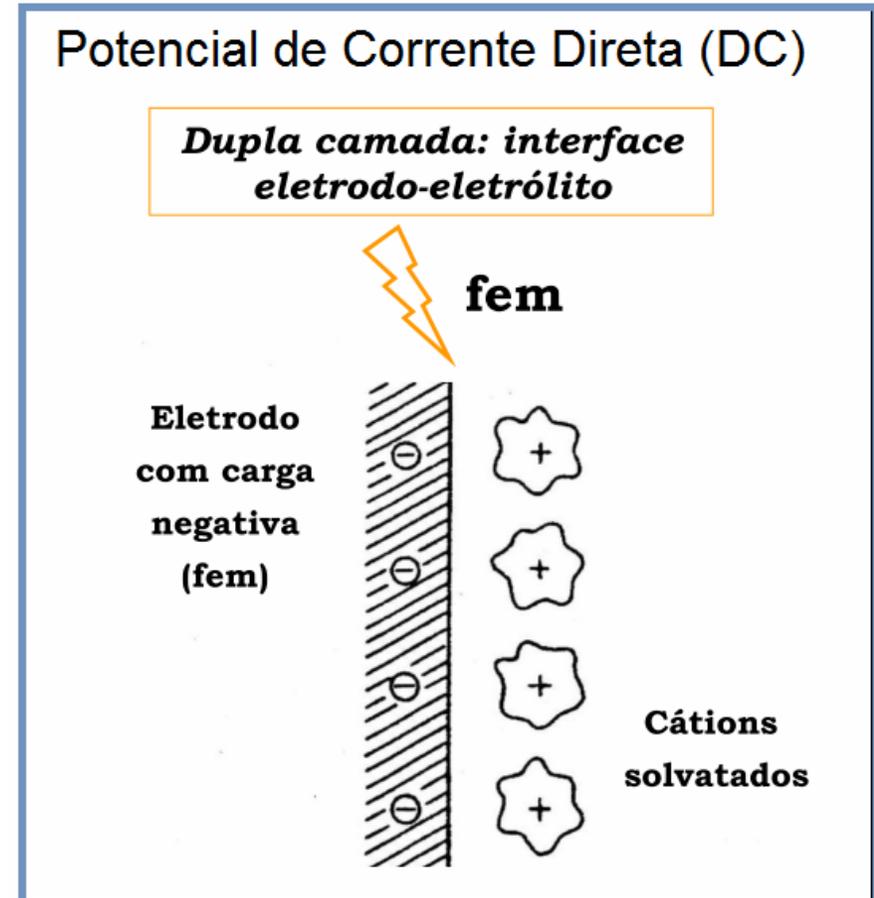


FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- Tipo de correntes:
- Corrente continua (**Processo faradaicos**) ou corrente alternada (**Processo não faradaicos**) .
- PROCESSO FARADAICOS (CORRENTE CONTINUA) (CC) (CORRENTE DIRETA) (DC)
- 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.

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- PROCESSO FARADAICO (CC)

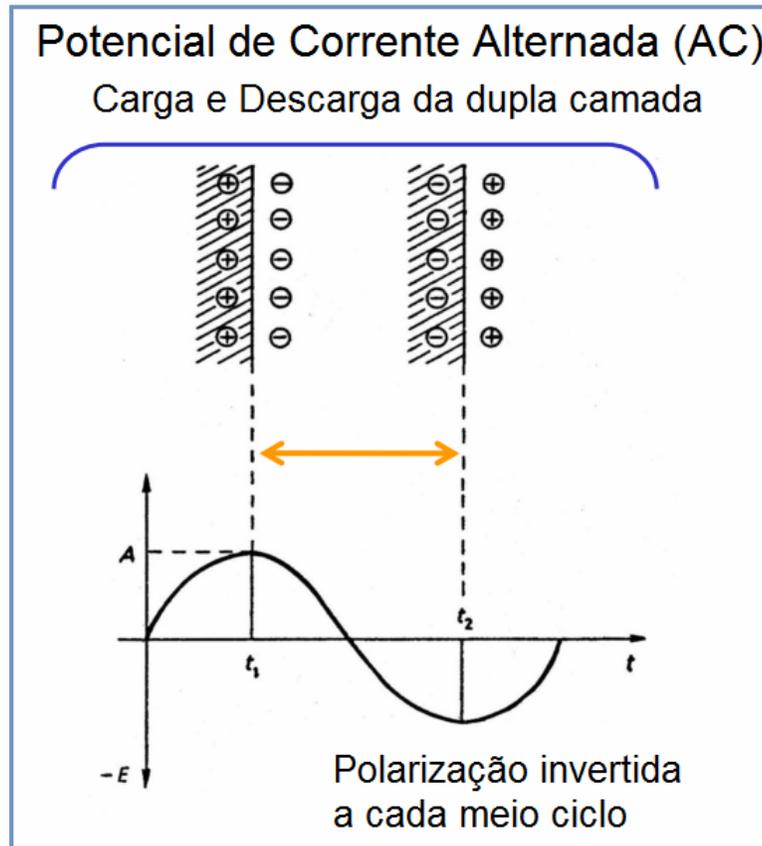


FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

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

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- PROCESSO NÃO FARADAICO (CA)



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

PRINCIPAIS FATORES QUE AFETAM A CONDUTIVIDADE

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

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- **CONDUTOMETRIA DIRETA (CC)**
- 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.

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- **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.**

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- **CONDUTOMETRIA DIRETA (C. DIRETA)(CC)**
- 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.

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

• (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 ($56.000 \mu\text{Scm}^{-1}$)

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- **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.

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

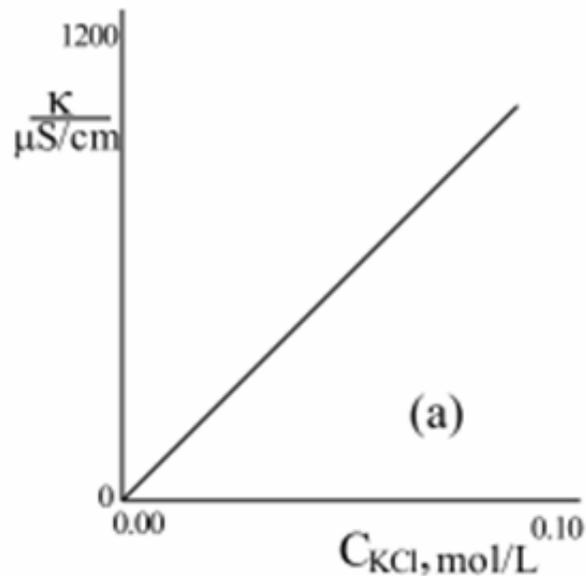
- **TEORIA DA ATRAÇÃO INTERIÔNICA**
- **A segunda causa é chamada de efeito assimétrico (distensão) é o resultado da quebra da simetria da “atmosfera”.** Ao iniciar a migração o íon se afasta do centro da esfera de sua “atmosfera” iônica, deixando para trás mais íons pertencentes à esfera original.
- 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.

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

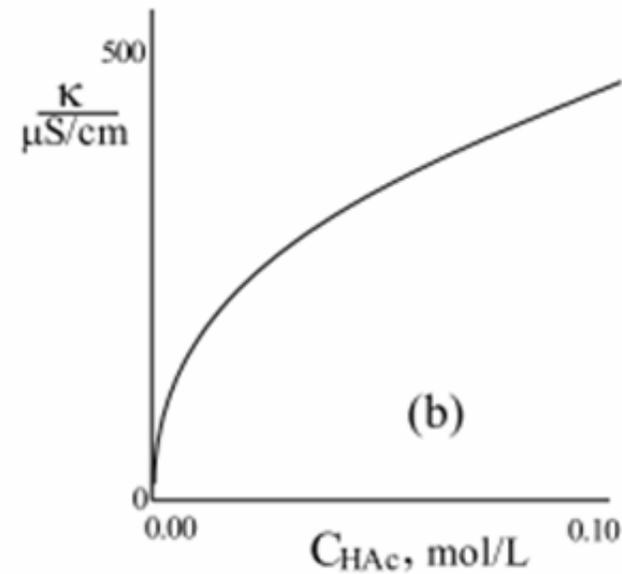
- **CONDUTIVIDADE MOLAR (Λ_m)**

- **CONDUTIVIDADE ELETRÓLITO FORTE E FRACO**

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



Eletrólito forte



Eletrólito fraco

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

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

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- **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**

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- 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.

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

LIMITE DA CONDUTIVIDADE MOLAR IÔNICA

- Quando a concentração do eletrólito tende a ZERO, a condutividade é chamada de condutividade molar à diluição infinita (Λ_{∞}).
- No caso de eletrólitos fortes, Λ_{∞} pode ser determinado através da Lei de Kohlrausch da migração independente. Segundo esta lei, em diluição infinita, os íons tem comportamento independentes.

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

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

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

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

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

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

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

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

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

$$\Lambda = ?$$

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

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

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- **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)

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

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

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

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

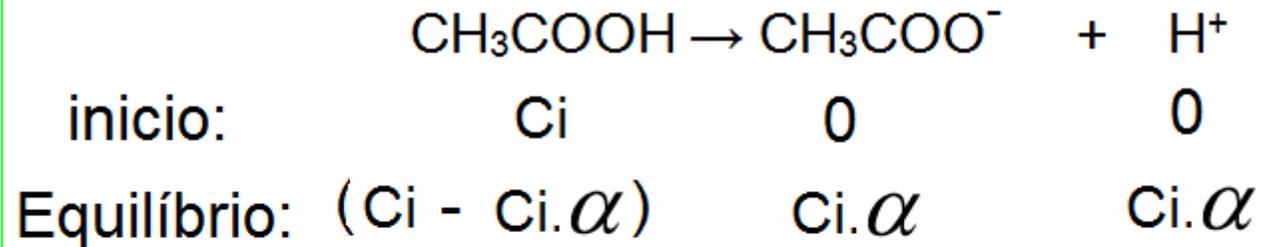
$$K_a = \frac{(0,010 \times 0,042)^2}{1 - 0,042} = 1,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}$$

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- Exercício.1: (Cont.): melhorando

$$\alpha = ?$$

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



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

$$K_a = \frac{0,010 \cdot 0,042^2}{(1 - 0,042)}$$

$$K_a = 1,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}$$

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- **TITULAÇÕES CONDUTIMÉTRICAS**
- 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.
- Este princípio sobre o qual se baseiam as titulações condutométricas (**Ex.: Substituição de íons de uma condutividade por íons de uma outra condutividade**).
- 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.

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

• TITULAÇÕES CONDUTIMÉTRICAS

- Onde é Empregada aa Titulação Condutimetrica:
- Reações de neutralização.
- Reação de precipitação.
- Reação de complexação.
- **Obs.:** -Os resultados não são tão exatos como por neutralização.

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

• TITULAÇÕES CONDUTIMÉTRICAS

- **Reações de Precipitação:** Pode ser empregada desde que não ocorram processos por 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 condutimétricas**
 - 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)

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- **TITULAÇÕES CONDUTIMÉTRICAS**

- **PRINCIPAIS VANTAGENS:**

- Os métodos condutimétricos 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 coloridas

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- TITULAÇÕES CONDUTIMÉTRICAS (TITULAÇÃO CONUTIMÉTRICA)

- PRINCIPAIS TIPOS DE CURVA (Gráfico a)

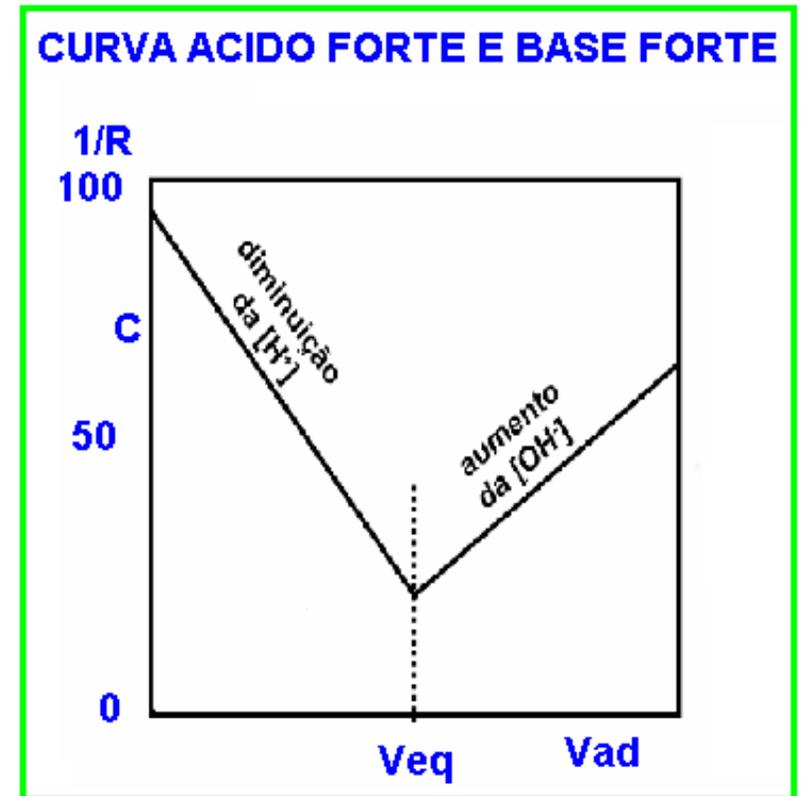
- Titulação: **Ácido Forte com Base Forte :**

- Diagrama : $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

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

Ponto de Equivalência: Condutância sobe (HO^-)

$\text{H}^+ = 350$; $\text{Na}^+ = 40-80$; $\text{HO}^- = 198$



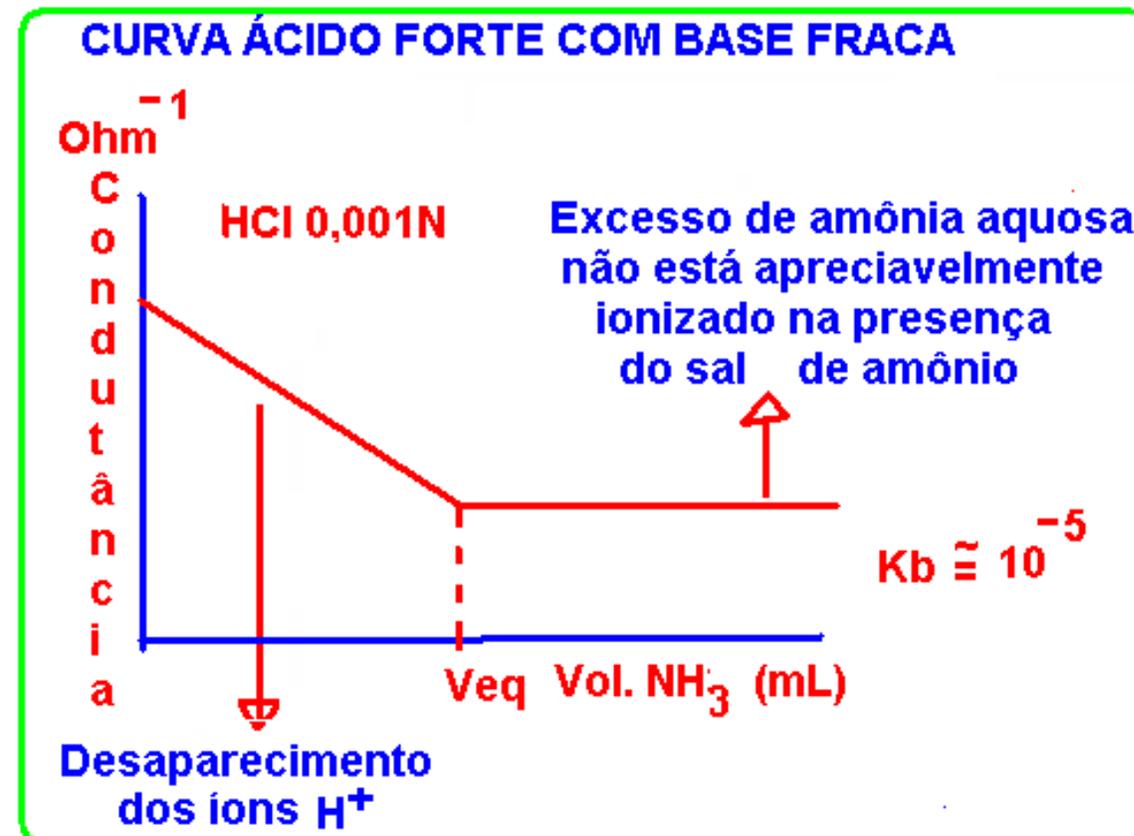
FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- **PRINCIPAIS TIPOS DE CURVA (EXPLICAÇÃO)**
- **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)**



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- PRINCIPAIS TIPOS DE CURVA (TITULAÇÕES CONDUTIMÉTRICAS)
- Titulação: Ácido Forte com base fraca: (Gráfico b)
- $\text{HCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+\text{Cl}^-$



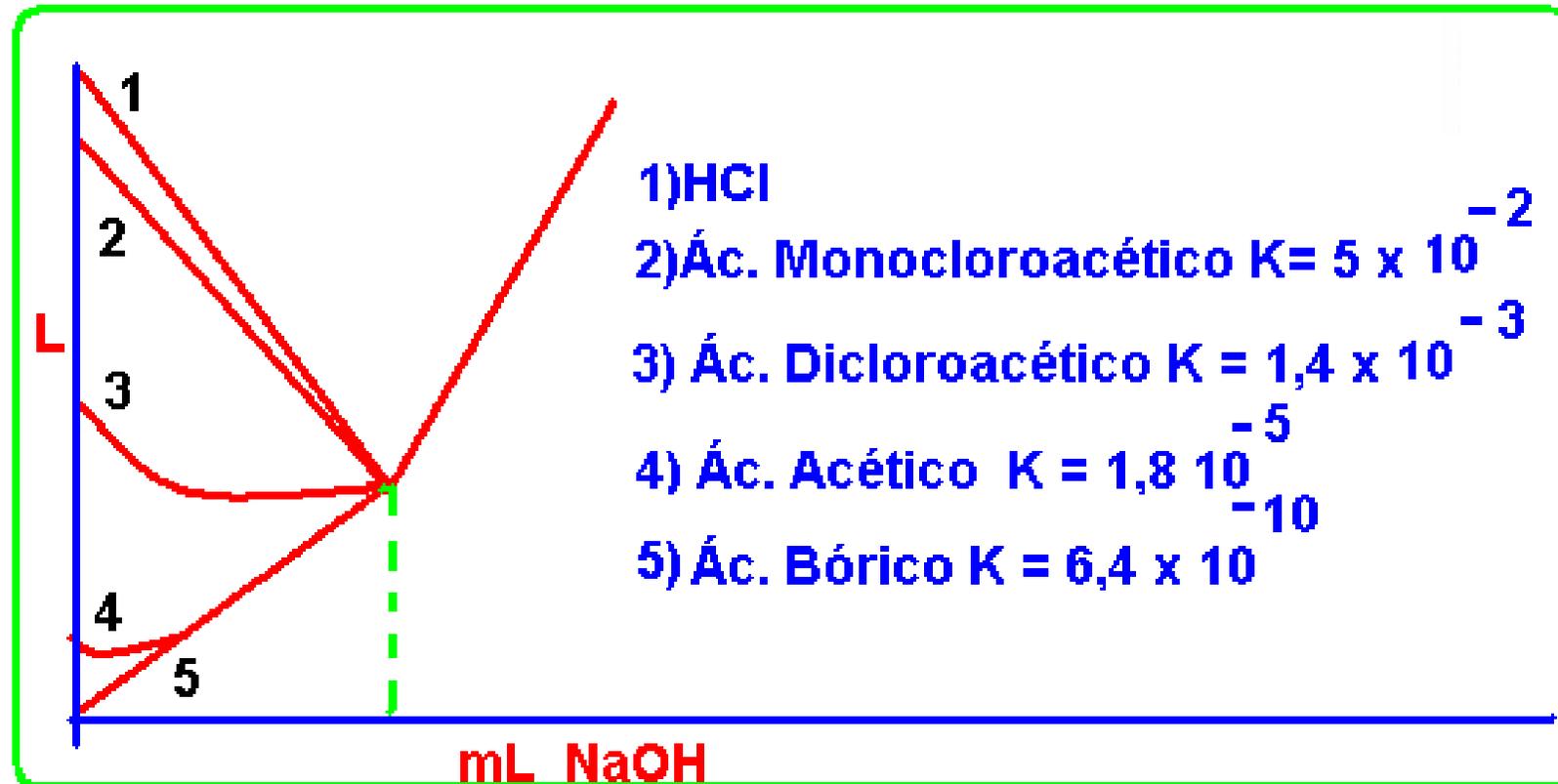
FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- **PRINCIPAIS TIPOS DE CURVA (EXPLICAÇÃO)**
- **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 ionizada na presença de cloreto de amônio.**
- **$\text{HCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+\text{Cl}^-$**

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- PRINCIPAIS TIPOS DE CURVA (TITULAÇÕES CONDUTIMÉTRICAS)

- Titulação: Acido fraco com Base forte: (Gráfico c)

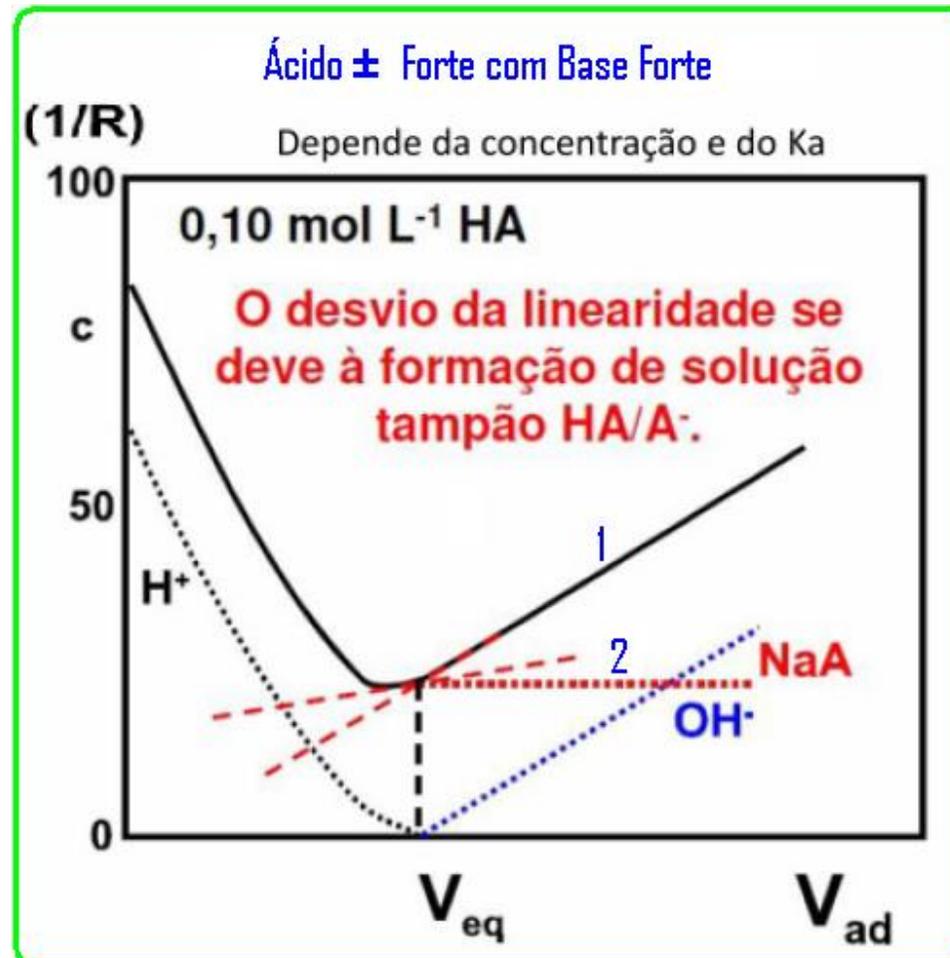


FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- **PRINCIPAIS TIPOS DE CURVA (EXPLICAÇÃO)**
- **Titulação: (Gráfico c - Anterior)**
- **Acido fraco com Base forte: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (Ka = $1,8 \times 10^{-5}$)**
- **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.**

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

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



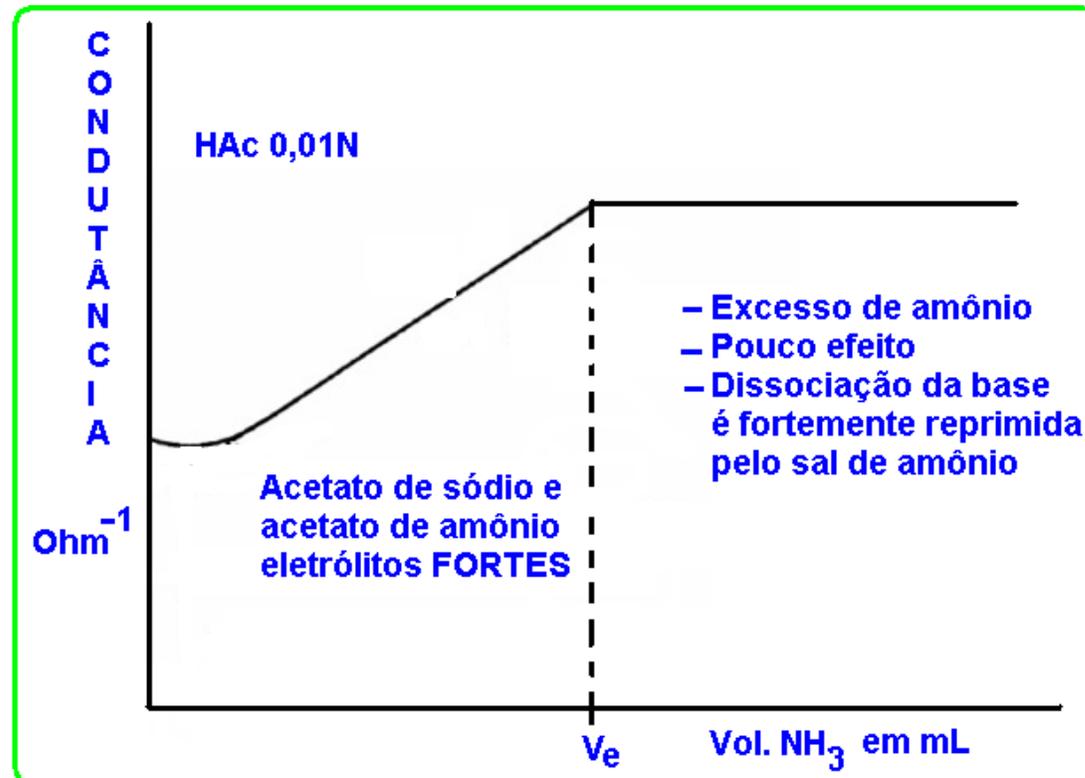
FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- PRINCIPAIS TIPOS DE CURVA (EXPLICAÇÃO)
- Titulação: (Gráfico d - Anterior)
- Ácido \pm Forte ($K=10^{-3}$) com base Forte:
- $\text{o-Nitrobenzoico} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{o-Nitrobenzoato}^{-}\text{Na}^{+} + \text{H}_2\text{O}$
- 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.

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

• PRINCIPAIS TIPOS DE CURVA ((TITULAÇÕES CONDUTIMÉTRICAS)

Titulação: ácido fraco com base fraca (Curva e)



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

PRINCIPAIS TIPOS DE CURVA (EXPLICAÇÃO)

Titulação: (Curva e - Anterior)

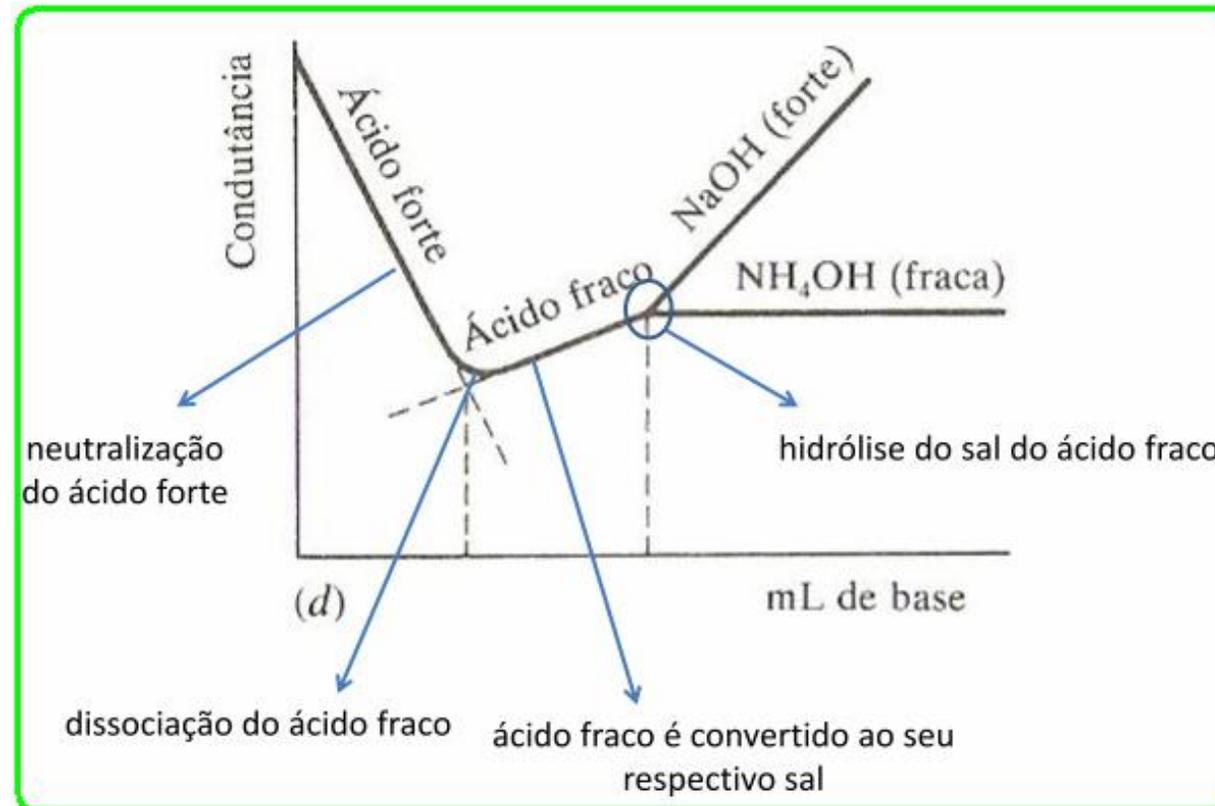
ácido fraco com base fraca



- Ácido acético (0,003M) e NH₄OH (0,0973M)
- A curva de neutralização até o PE é semelhante a que se obtém com NaOH, porque tanto o acetato de amônio com o sódio são eletrólitos fortes. Após o PE um excesso de solução de amônia aquosa tem pouco efeito sobre a condutividade, porque sua dissociação é reprimida pelo sal de amônio presente na solução.
- As vantagens do uso de base forte são que o PF é mais facilmente detectado e que em solução diluídas pode espessar o efeito do dióxido de carbono.

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- PRINCIPAIS TIPOS DE CURVA (TITULAÇÕES CONDUTIMÉTRICAS)
- Titulação: Mistura de Ácido Forte e ácido fraco com Base Forte (Gráfico f)



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

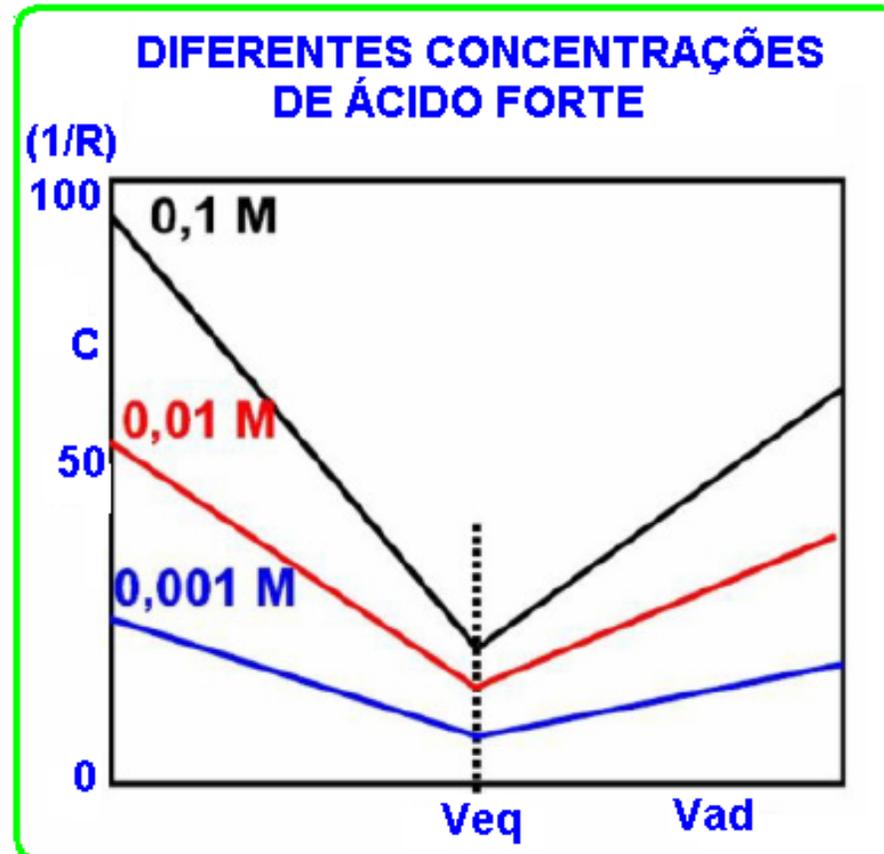
- **PRINCIPAIS TIPOS DE CURVA (EXPLICAÇÃO)**
- **Titulação: (Gráfico f - Anterior)**
- **Mistura de Ácido Forte com ácido fraco com Base Forte:**
- **Primeiro ramo: A condutância cai até que todo ac. Forte esteja neutralizado.**
- **Segundo ramo: A medida que o ac. fraco é convertido no seu sal, a curva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

FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- PRINCIPAIS TIPOS DE CURVA (EXPLICAÇÃO)
- **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

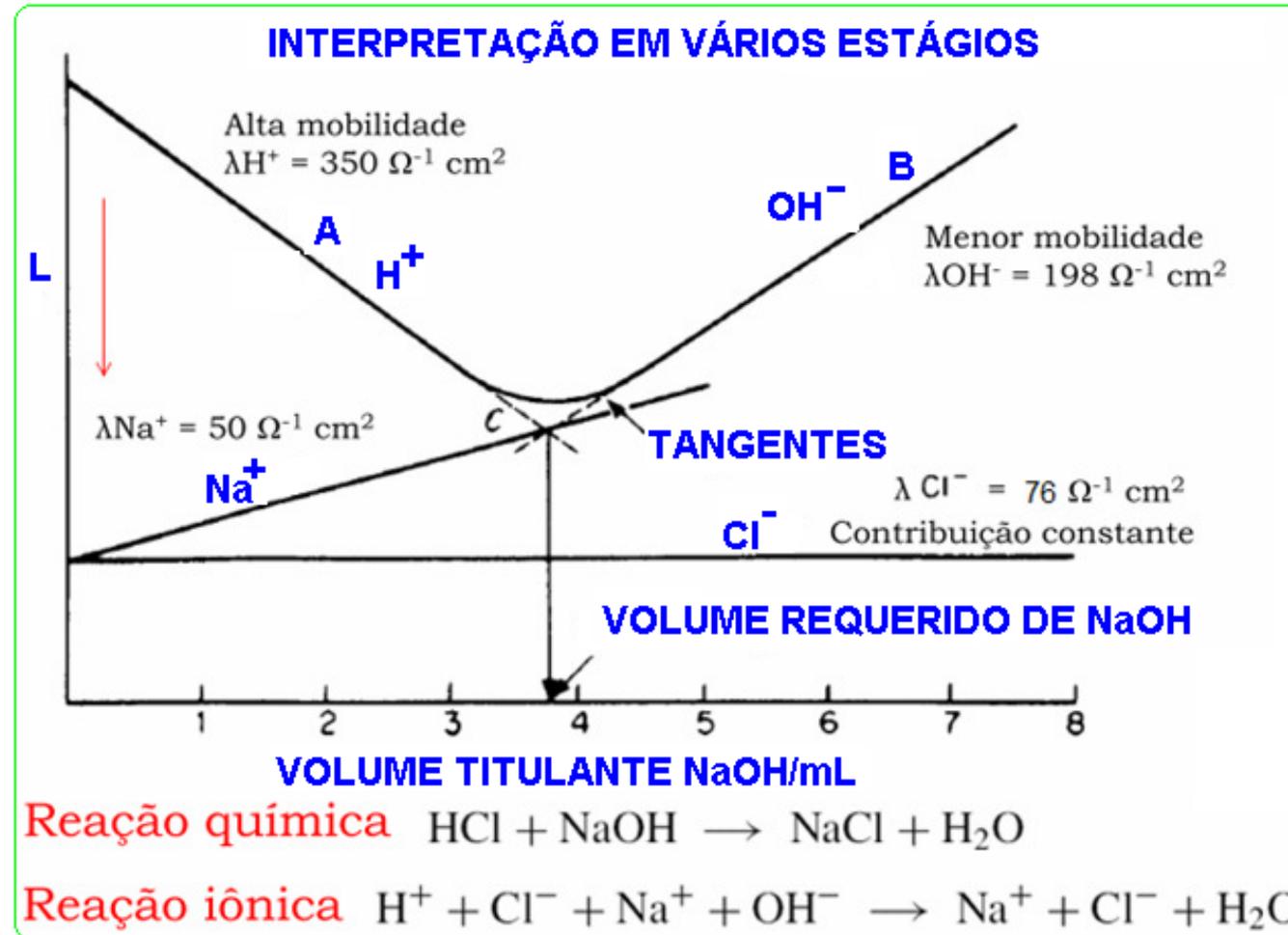
FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

- PRINCIPAIS TIPOS DE CURVA (TITULAÇÕES CONDUTIMÉTRICAS)
- Titulação: Ácido Forte com Base Forte em diferentes concentrações
- Condutância X Volume



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

• PRINCIPAIS TIPOS DE CURVA (TITULAÇÕES CONDUTIMÉTRICAS)



FUNDAMENTOS DE CONDUTIMETRIA

Bibliografias:

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

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

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