

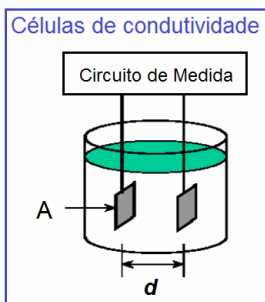


QMC5351 – Química Analítica Instrumental

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 positivos e negativos; durante a aplicação de um potencial de corrente alternada. Os valores das resistências medidas obedecem a 1ª lei de Ohm, isto é, $E = R i$ (ou $V = R i$). A condutância das soluções eletrolíticas pode ser determinada por medida direta ou indireta (titulação).

RELAÇÕES e TERMOS IMPORTANTES



$$E = I \cdot R$$

E = potencial, V
I = corrente, A
R = resistência, ohm

Lei de Ohm

A Resistência é proporcional à distância d e inversamente proporcional à área a

$$R = \rho \frac{d}{A}$$

ρ (ρ_0)
Resistividade Específica

Duas placas de platina planas e paralelas de superfície A (cm²) recobertas por negro de platina, afastadas uma da outra por uma distância d

Condutância (L) é o inverso da resistência elétrica R

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

A condutância (L) é diretamente proporcional à área a e inversamente proporcional à d

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

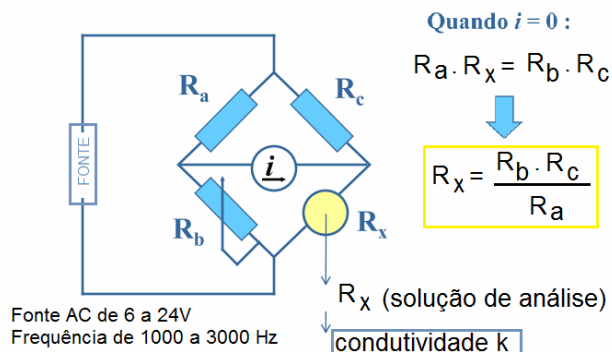
$$\kappa = L \cdot \frac{d}{A}$$

κ Condutância específica = condutividade

Unidades

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

Ponte de Wheatstone



MEDIDAS CONDUTOMÉTRICAS DIRETAS

Determinação da constante da célula

Alguns eletrodos apresentam a informação sobre a constante da célula. A relação d/A é constante para cada célula.

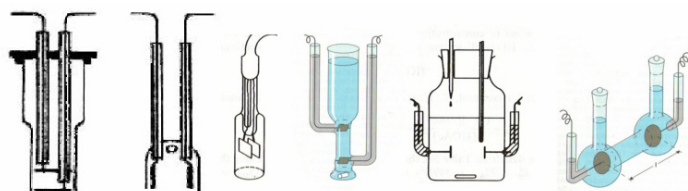
Na prática, para determinação da constante da célula, faz-se uso de soluções padrões, cujas condutividades específicas a 25°C sejam bem estabelecidas. Em geral usa-se soluções padrões de KCl.

Condutância específica de soluções de cloreto de potássio (S . 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)

Modelos de células de condutância



Procedimento Experimental

- 1) Calibração do eletrodo
- 2) Fazer a leitura da condutividade das águas:

Água deionizada:

Água ultra pura:

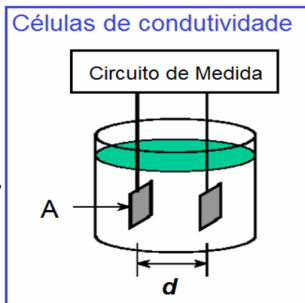
Água da torneira:

Água de bateria:



Metodos Eletroanalíticos:

CONDUTIMETRIA

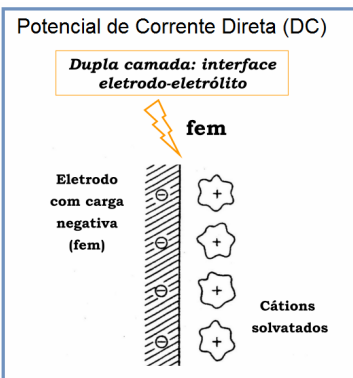


Potencial de corrente

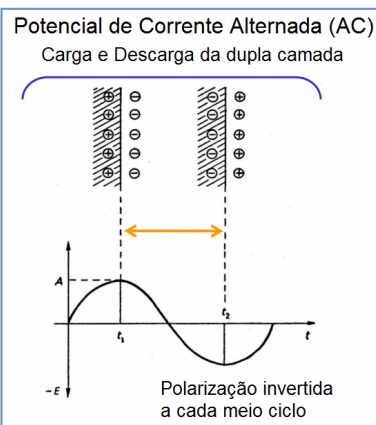
O que ocorre quando aplicamos uma diferença de potencial (fem) em uma solução eletrolítica?

Mecanismo de condução de corrente

Quando se aplica uma fem entre **dois eletrodos imersos em uma solução iônica**, a condução de corrente envolve a migração de íons através da solução, mas o mecanismo de condução de corrente difere conforme se trabalha com corrente direta ou corrente alternada.



Processos faradáicos
Migração dos íons
cátions ao eletrodo negativo
ânions ao eletrodo positivo
Oxidação no ânodo e redução no cátodo
- elétrons fluem pelo circuito externo
Alteração da solução
Reação química: consumo de analito



Processos não-faradáicos
ocorre a inversão da direção rapidamente
nenhum consumo de substância ocorre
Minimização de processos eletrodo-solução
Não há reação:
Consumo desprezível de analito

Fatores que afetam a medida de condutividade

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

Condutimetria 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: diretamente proporcional ao número de íons em solução
ADITIVA: CARÁTER NÃO SELETIVO

Aplicação restrita

Condutimetria indireta ou titulação condutométrica

Consiste em acompanhar a variação da condutância no curso de 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.

Amplio campo de aplicação

Para que serve a condutometria direta?

- 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.

Aplicações da condutometria direta

Controle da pureza:

| | |
|---|--|
| Água pura (0,055 μScm^{-1}) | Água potável (500 μScm^{-1}) |
| Água destilada (0,5 μScm^{-1}) | Água doméstica (500-800 μScm^{-1}) |
| Água mineral (30 a 700 μScm^{-1}) | Água do mar (56.000 μScm^{-1}) |

CONDUTIVIDADE MOLAR

A condutividade não é apropriada para comparar eletrólitos devido a forte dependência em relação a concentração dos mesmos. Para este propósito é melhor determinar a condutividade molar Λ_m . Esta é determinada a partir da condutividade específica κ e da concentração C da substância na solução eletrolítica conforme:

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

Usar C em mol/cm³ Usar C em mol/L

$$\kappa \text{ Condutância específica ou condutividade } S \text{ cm}^{-1} \quad \left(\frac{S \text{ cm}^{-1}}{\text{mol cm}^{-3}} \right)$$

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

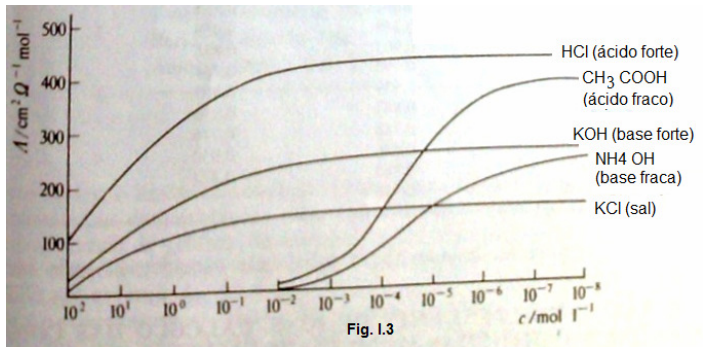
Grau de dissociação O grau de dissociação (α) representa a fração de moléculas que estão efetivamente dissociadas, a medida da condutividade pode ser utilizada como método para determinar α .

$$\alpha = \frac{\text{n}^\circ \text{ moléculas dissociadas}}{\text{n}^\circ \text{ total de moléculas}}$$

α pode variar de 0 a 1
 $\alpha = 0$ não há dissociação
 $\alpha = 1$ dissociação total

Na segunda metade do século XIX, muitos conceitos físico-químicos ainda estavam sendo estabelecidos. 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. O aumento da condutividade molar, em concordância com a teoria de Arrhenius, provém do aumento do grau de dissociação, sendo que o valor limite corresponde à dissociação completa, foi a conclusão dos estudos da época que levaram a elaboração da Figura 1.3 (em esc. logarítmica p/ a C).

A teoria, como desenvolvida por Arrhenius, pode ser aplicada sem grandes desvios para eletrólitos fracos,



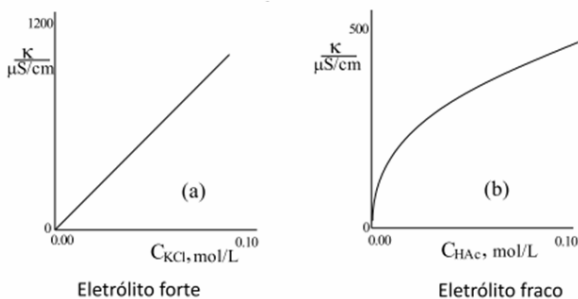
mas o comportamento dos eletrólitos fortes observado nesta figura ficou sem uma explicação satisfatória e à medida que novas evidências surgiam ela foi tornando-se cada vez menos adequada.

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*.

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. 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.

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.



Kohlrausch concluiu que: Λ_{∞} pode ser determinado extrapolando o gráfico da condutividade para níveis de baixa concentração (até concentração zero), para eletrólitos fortes. Para eletrólitos fracos 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.

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.

$$\Lambda_{\infty} (\text{KCl}) - \Lambda_{\infty} (\text{NaCl}) = 130,1 - 109,0 = 21,1$$

$$\Lambda_{\infty} (\text{KNO}_3) - \Lambda_{\infty} (\text{NaNO}_3) = 126,3 - 105,3 = 21,0$$

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 IÔNICA LIMITE

Quando a concentração de 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 têm comportamento independente:

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

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

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

Condutância equivalente à diluição a 25°C

| Cátion | $\lambda_{\infty}^{+} (\text{S cm}^2 \text{ eq}^{-1})$ | Ânion | $\lambda_{\infty}^{-} (\text{S cm}^2 \text{ eq}^{-1})$ |
|------------------------------|--|---|--|
| H ⁺ | 349,8 | HO ⁻ | 199,1 |
| NH ₄ ⁺ | 73,4 | F ⁻ | 55,4 |
| Li ⁺ | 38,7 | Cl ⁻ | 76,3 |
| Na ⁺ | 50,1 | Br ⁻ | 78,4 |
| K ⁺ | 73,5 | I ⁻ | 76,8 |
| Ag ⁺ | 61,9 | NO ₃ ⁻ | 71,4 |
| Be ²⁺ | 45,0 | ClO ₃ ⁻ | 64,6 |
| Mg ²⁺ | 53,1 | BrO ₃ ⁻ | 55,7 |
| Ca ²⁺ | 59,5 | IO ₃ ⁻ | 40,5 |
| Sr ²⁺ | 59,5 | ClO ₄ ⁻ | 67,3 |
| Ba ²⁺ | 63,6 | IO ₄ ⁻ | 54,5 |
| Fe ²⁺ | 54,0 | HCOO ⁻ | 54,6 |
| Co ²⁺ | 55,0 | Ac ⁻ | 40,9 |
| Ni ²⁺ | 53,0 | HCO ₃ ⁻ | 44,5 |
| Cu ²⁺ | 53,6 | CO ₃ ²⁻ | 69,3 |
| Zn ²⁺ | 52,8 | SO ₃ ²⁻ | 80,0 |
| Pb ²⁺ | 69,5 | C ₂ O ₄ ²⁻ | 74,2 |
| Fe ³⁺ | 68,4 | SO ₄ ²⁻ | 80,0 |
| La ³⁺ | 69,6 | PO ₄ ³⁻ | 80,0 |

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.

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

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

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

Podemos utilizar também as equações:

$$\Lambda = \frac{1}{R} \quad \kappa = \Lambda \cdot \frac{d}{A} \quad \kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A} \quad \kappa = \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{\alpha}{A} \right) \quad \text{Constante da célula}$$

Exemplo:

A condutividade molar do Ác. Acético 0,010 mol/L é 1,65 mS.m².mol⁻¹. Qual a constante de acidez do ácido?

Resolução:

Conversão de unidade:

$$1,65 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} = 16,5 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$$

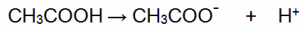
$$\Lambda_{\infty} = ?$$

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_{\infty}^{+} + \Lambda_{\infty}^{-} \quad \Lambda_{\infty} = 350 + 41 \quad \Lambda_{\infty} = 391$$

Tabela:

$$\alpha = ?$$

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



$$\text{início:} \quad \text{Ci} \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Equilíbrio:} \quad (\text{Ci} - \text{Ci} \cdot \alpha) \quad \text{Ci} \cdot \alpha \quad \text{Ci} \cdot \alpha$$

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

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

Exercício:

2,4425 g de ácido acético (MM = 60,04 g mol⁻¹) 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 500 Ω. Calcular a condutividade molar, o grau e a constante de ionização. $\Lambda_{\infty} = 390,7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

Resolução:

Concentração?

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

$$\Lambda_m = ? \quad \Lambda_m = \frac{10^3 \kappa}{c} \quad \kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A} \quad \text{Constante da célula}$$

$$\Lambda_m = \frac{10^3}{c} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A} \quad \text{Constante da célula} \quad \Lambda_m = \frac{10^3}{0,04068} \cdot \frac{1}{500} \cdot 0,150$$

$$\Lambda_m = 7,3746$$

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_{\infty}^{+} + \Lambda_{\infty}^{-} \quad \Lambda_{\infty} = 350 + 41 \quad \Lambda_{\infty} = 391$$

Tabela:

$$\alpha = ?$$

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

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

$$K_a = \frac{0,01886^2 \cdot 0,04068}{(1 - 0,01886)} \quad K_a = 1,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}$$

CONDUTIMETRIA ... Conceitos importantes:

A condutimetria fundamenta-se em medições de condutância de soluções

A condução de eletricidade através das soluções iônicas ocorre devido a migração dos cátions e ânions com aplicação de um

Quando aplicamos um campo eletrostático (fem) em uma solução eletrolítica, ocorre a dos íons através da solução.

A da solução iônica depende da quantidade de ânions e cátions, bem como de suas respectivas cargas e mobilidades; sendo um resultado da soma da contribuição individual de cada íon presente na solução; trata-se portanto, de uma propriedade que não depende de reações específicas ao nível de um

A análise condutométrica pode ser, quando depende de uma única medição da condutância da solução; ou quando depende de medições da variação da condutância no decorrer de uma titulação.

migração dos íons

condutância

direta

lônicas

indireta (ou relativa)

campo eletrostático

eletrodo

Identifique os fenômenos que ocorrem usando

(DC) Potencial de Corrente Direta

(AC) Potencial de Corrente Alternada

- () Não há reação e nem consumo de analito
- () Ocorre reação de oxidação no anodo e redução no catodo
- (....) Ocorre formação de dupla camada.
- (....) A polarização é invertida a cada meio ciclo.
- (....) Ocorre processo não-faradaico
- (....) Ocorre processo faradaico

Para condutimetria, a corrente deve ser

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

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A} \quad \text{Constante da célula} \quad 20,00 \text{ cm}^{-1}$$

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot 20,00 \text{ cm}^{-1} \quad R = \frac{1}{\kappa} \cdot 20,00 \text{ cm}^{-1}$$

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

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

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

TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS

Quando um íon é trocado por outro, com diferença significativa em condutância equivalente, ocorre uma diferença no valor da condutividade total. Íons hidrogênio e hidróxido apresentam os valores mais elevados de 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
 - ✓ Reações de precipitação
 - ✓ Reações de complexação
- Resultados não tão exatos quanto por neutralização

Reações de precipitação: podem ser empregadas desde que não ocorram processos de adsorção nos eletrodos e cinética lenta;

Redox: se é necessário o emprego de tampão ou meio de elevada concentração de íons H^+ não é possível a aplicação

Características: titulações condutométricas

➤ Podem ser tituladas soluções diluídas (até $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$)

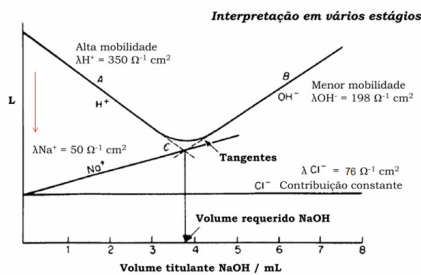
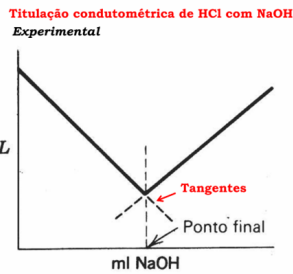
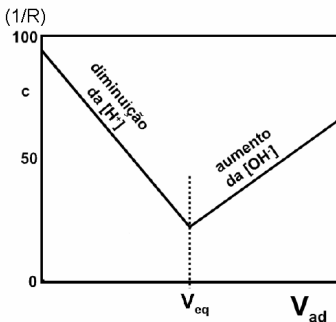
A VARIAÇÃO DA CONDUTÂNCIA DEVE SER SIGNIFICATIVA FRENTE À CONDUTÂNCIA TOTAL

- erro de 0,5% em torno do ponto final
- titulação de bases fracas por ácidos fracos e vice-versa é possível – tarefa extremamente complicada com outras técnicas

Potencialmente úteis em qualquer reação em que o conteúdo iônico é bem menor no PE do que antes ou depois.

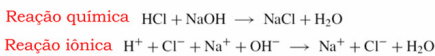
Reações de neutralização: ácido forte-base forte

CURVA ÁCIDO FORTE COM BASE FORTE

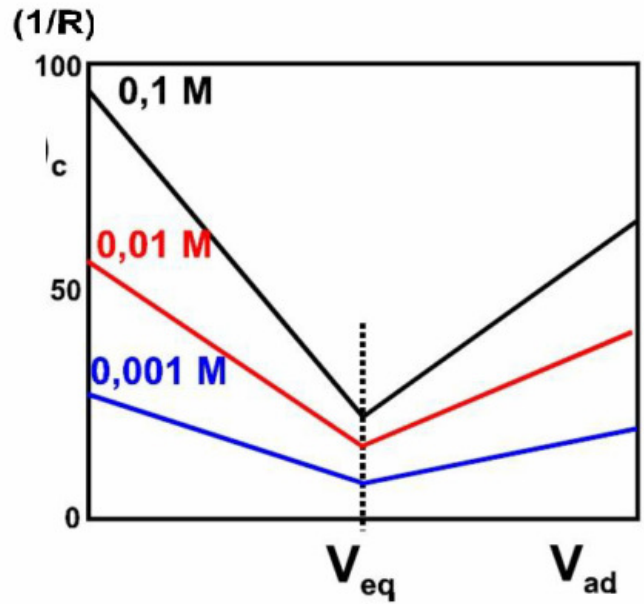


Specific Conductances of Ions during the Titration of 100 mL of 0.001 N HCl with 0.1 N NaOH

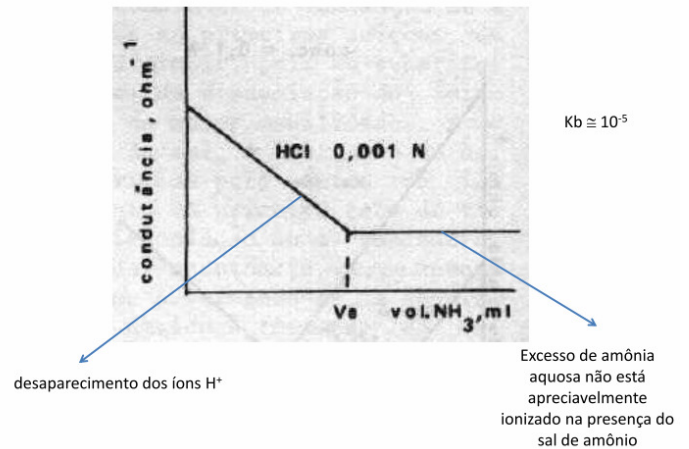
| mL Titrant | H ⁺ | Cl ⁻ | Na ⁺ | OH ⁻ | NaCl | Total |
|------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|-------|
| 0.00 | 3.50 | 0.76 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 4.26 |
| 0.20 | 2.80 | 0.76 | 0.10 | 0.00 | 0.25 | 3.66 |
| 0.50 | 1.75 | 0.76 | 0.25 | 0.00 | 0.63 | 2.76 |
| 0.75 | 0.87 | 0.76 | 0.38 | 0.00 | 0.95 | 2.01 |
| 1.00 | 0.00 | 0.76 | 0.50 | 0.00 | 1.26 | 1.26 |
| 1.25 | 0.00 | 0.76 | 0.63 | 0.50 | 1.26 | 1.89 |
| 1.50 | 0.00 | 0.76 | 0.75 | 0.99 | 1.26 | 2.50 |
| 1.75 | 0.00 | 0.76 | 0.88 | 1.49 | 1.26 | 3.13 |
| 2.00 | 0.00 | 0.76 | 1.00 | 1.99 | 1.26 | 3.75 |



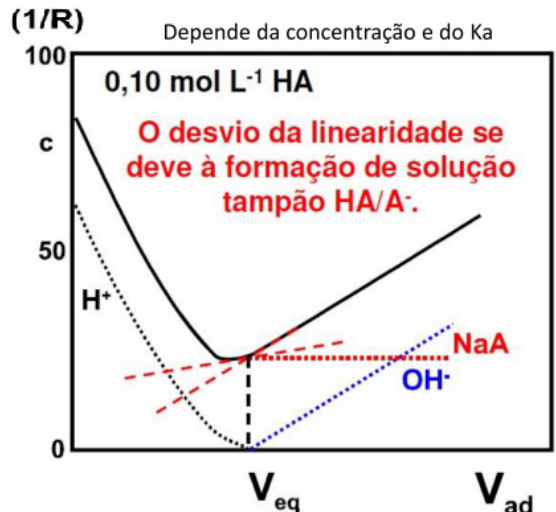
DIFERENTES CONC. DE ÁCIDO FORTE



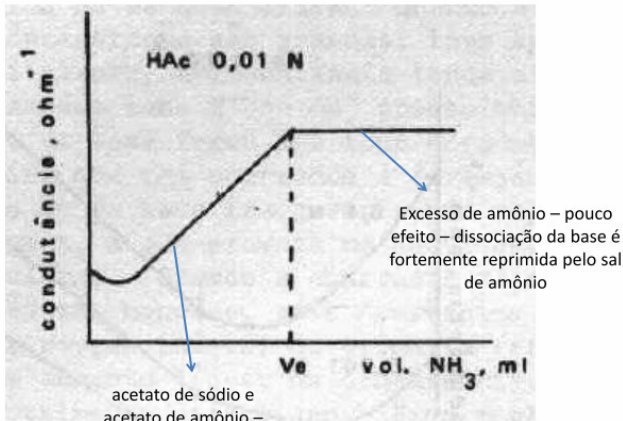
CURVA ÁCIDO FORTE COM BASE FRACA



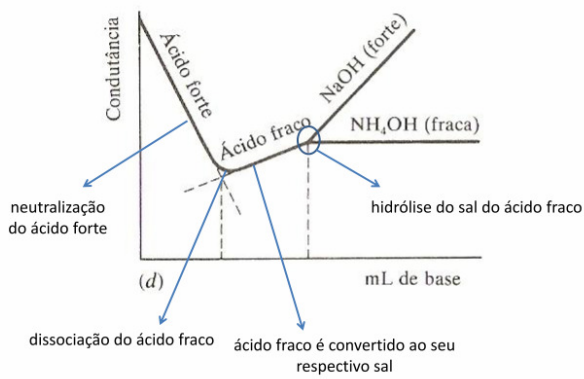
ÁCIDO FRACO COM BASE FORTE



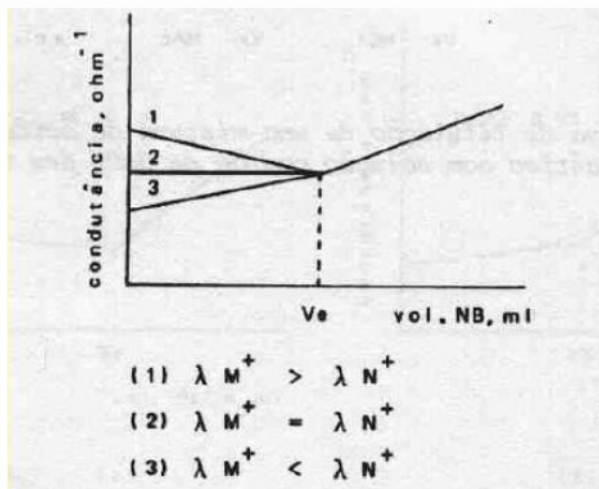
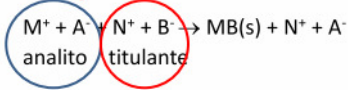
CURVA ÁCIDO FRACO COM BASE FRACA



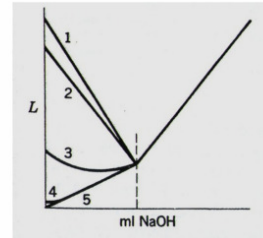
MISTURA DE ÁCIDO FORTE E ÁCIDO FRACO COM BASE FORTE



TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO



VÁRIOS ÁCIDOS – NaOH EFEITO DA CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO



- 1) HCl
- 2) Ác. Dicloroacético $K = 5 \times 10^{-2}$
- 3) Ác. Monocloroacético $K = 1,4 \times 10^{-3}$
- 4) Ác. Acético $K = 1,8 \times 10^{-5}$
- 5) Ác. Bórico $K = 6,4 \times 10^{-10}$

Exercícios:

Identifique cada representação gráfica :

