

Condutimetria

MARIA JOSÉ CALHORDA*

INTRODUÇÃO

O movimento de iões em solução permite a passagem de corrente eléctrica. Através da variação da condutibilidade duma solução (ou da sua resistência) pode-se, por exemplo, determinar a curva de titulação, desde que o número de tipo de iões presentes varie à medida que se adiciona titulante. Medidas de condutibilidades molares de soluções de complexos podem ser um auxiliar importante na determinação da sua composição, uma vez que o número de iões presente na solução, para uma dada concentração, depende da estequiometria do complexo.

CONDUTIBILIDADE E CONDUTIBILIDADE MOLAR

A corrente eléctrica é transportada em solução por iões, dependendo por isso do número de iões e das suas características. A resistência oferecida à passagem de corrente por um dado volume de solução contido entre dois electrodos de área $A \text{ cm}^2$, à distância de $l \text{ cm}$ é dada pela lei de Ohm, variando com a geometria da célula.

$$R = (l/A)\rho \text{ ohm}$$

ρ , a resistividade (ohm cm), é numericamente igual ao inverso da condutibilidade, pelo que

$$k = (l/A) \cdot (1/R) = Q/R \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

onde $Q = l/A$ se designa por constante da célula. Para a determinar, devido à impossibilidade de o fazer de modo directo, costuma-se medir a condutibilidade de uma solução para a qual ela seja conhecida.

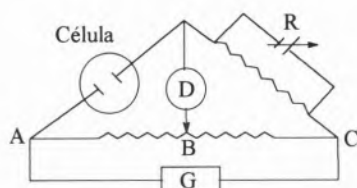


Figura 1 - Esquema duma célula de condutividade

A Figura 1 mostra o esquema sumário de uma célula de condutibilidade. A ideia básica é a de aplicar um determinado potencial aos dois electrodos da célula e medir a corrente eléctrica. Os valores de voltagem e da corrente permitem determinar a condutibilidade.

É útil definir condutibilidade molar, Λ_M , que é a condutibilidade de uma solução hipotética contendo uma mole de soluto por unidade de volume. Para uma solução de concentração molar c , será

$$\Lambda_M = 1000k / c \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Analogamente, pode-se definir condutibilidade equivalente, Λ_{eq} , desde que se considere a concentração c expressa em equivalentes/litro.

VARIAÇÃO DA CONDUTIBILIDADE COM A CONCENTRAÇÃO

A condutibilidade de uma solução é devida à contribuição das várias espécies iónicas presentes. Considerando um sal $M_{n+} A_{n-}$, obter-se-á por dissolução um electrólito contendo n^+ iões de carga z^+ e n^- iões de carga z^- . Sendo o electrólito neutro ($n^+z^+ = n^-z^-$) a condutibilidade molar da solução é dada por

$$\Lambda_M = F n^+ z^+ (l^+ + l^-)$$

onde F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), e l^+ e l^- representam as mobilidades dos iões positivos e negativos, respectivamente. Estas mobilidades relacionam a velocidade v de cada ião com a intensidade E do campo eléctrico ($v = lE$).

A condutibilidade molar duma solução depende portanto do número de iões, da sua carga e da sua mobilidade. Se um electrólito estiver totalmente dissociado, a condutibilidade molar não deve depender da concentração. Na realidade, para electrólitos fortes (os que se encontram totalmente dissociados) ela diminui um pouco à medida que aumenta a concentração, enquanto que para electrólitos fracos (os que se encontram parcialmente dissociados) essa diminuição é muito mais acentuada. Na figura 2 representa-se a variação da condutibilidade molar com a concentração para vários electrólitos.

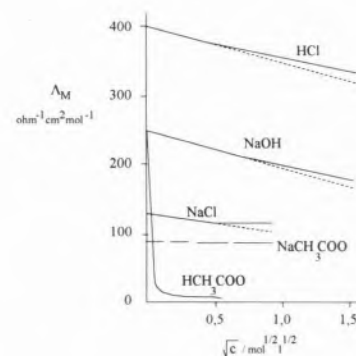


Figura 2 - Variação da condutibilidade molar com a concentração.

Deve-se a Arrhenius as primeiras ideias tendentes a explicar este comportamento. Segundo ele, pode-se definir um grau de dissociação α , igual ao quociente entre o número de moles dissociadas, N , e o número de moles dissolvidas, N' .

$$\alpha = N/N'$$

Como as moléculas não dissociadas não contribuem para a condutibilidade, a condutibilidade molar será expressa por

$$\Lambda_M = \alpha F (n^+ z^+ l^+ + n^- z^- l^-)$$

Quando a concentração da solução tende para zero, como no caso duma solução extremamente diluída, α tende para um (dissociação total) e a condutibilidade molar para um valor máximo que se designa por Λ_0 (condutibilidade a diluição infinita).

Se a variação de condutibilidade for apenas devida à variação de α , pode-se concluir que

$$\alpha = \Lambda_c / \Lambda_0$$

em que Λ_c é a condutibilidade molar duma solução de concentração c .

Ostwald relacionou a expressão anterior com a que dá a constante de equilíbrio K_d relativa à dissociação dum electrólito fraco AB em $A^+ + B^-$.

$$K_d = \frac{c \Lambda_c^2}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda_c)}$$

Estes argumentos funcionam para soluções diluídas de electrólitos fracos, como se pode ver pelos dados da Tabela 1.

Tabela 1 - Cálculo da constante de dissociação do ácido acético em água (lei de diluição de Ostwald) a T=298 K sendo $\Lambda_0 = 387,9 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

Obtém-se neste caso uma verdadeira constante, independentemente do valor da concentração da solução. Em contrapartida, os resultados obtidos para electrólitos fortes, calculados do mesmo modo, são francamente maus, como se pode observar na Tabela 2.

c/mol l ⁻¹	$\Lambda_c/\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Percentagem de dissociação	$K_d \times 10^5$
1,011	1,443	0,372	1,405
0,2529	3,221	0,838	1,759
0,06323	6,561	1,694	1,941
0,03162	9,260	2,389	1,846
0,01581	13,03	3,360	1,846
0,003952	25,60	6,605	1,843
0,001976	35,67	9,200	1,841
0,000988	49,50	12,770	1,844
0,000494	68,22	17,600	1,953

$10^4 \times c/\text{mol l}^{-1}$	$\Lambda_c/\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	« K_d »
0,28408	425,13	0,0116
0,81181	424,87	0,02666
1,7743	423,94	0,03355
3,1863	423,55	0,05139
5,9146	422,54	0,05995
7,5404	421,78	0,07169
15,768	420,00	0,1055
18,766	419,76	0,1212

Tabela 2 - Tentativa de cálculo da «constante da dissociação» do ácido clorídrico em água (lei da diluição de Ostwald) a T=298 K sendo $\Lambda_0 = 387,9 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

APLICAÇÕES

1. Titulações condutimétricas, uma aplicação à Análise Quantitativa

Consideremos a titulação dum ácido forte AH com uma base forte BOH. As condutibilidades iónicas dos iões H⁺ e OH⁻ são extremamente elevadas, quando comparadas com as de outros iões. Deste modo, antes do ponto de equivalência, como os iões H⁺ vão sendo progressivamente substituídos por iões B⁺, a condutibilidade da solução diminui (o número de iões A⁻ mantém-se constante). Após o ponto de equivalência como os iões H⁺ vão sendo progressivamente substituídos por iões B⁺, a condutibilidade da solução diminui (o número de iões A⁻ mantém-se constante). Após o ponto de equivalência, aumenta progressivamente a quantidade de iões OH⁻ em solução, o que conduz a um aumento significativo de condutibilidade. A curva de titulação tem, portanto, a forma dum V, obtendo-se o ponto de equivalência a partir do ponto de intersecção das duas rectas. Na Figura 3 representa-se a curva de titulação de ácido clorídrico com hidróxido de sódio.

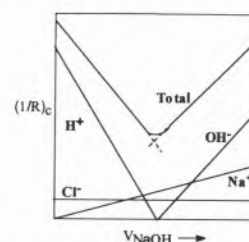


Figura 3 - Titulação condutimétrica de HCl com NaOH

No caso dos electrólitos fortes, é necessário atender à variação de mobilidade dos iões devido ao aumento de concentração, não incluída no modelo anterior, descrita por dois efeitos chamados *electroforético* e *de tempo de relaxação*.

Quando se aplica uma determinada diferença de potencial a uma solução, os iões vão mover-se com uma certa velocidade por acção do campo eléctrico. Como cada ião está solvatado e transporta consigo a sua camada de solvatação (moléculas de solvente e iões com predominância dos de sinal contrário), o seu movimento é retardado pelo movimento, em sentido oposto, da camada de solvatação. Este efeito, que se torna mais importante com o aumento da concentração dos iões, designa-se por *electroforético*. Como consequência de o ião e a sua camada de solvatação de deslocarem em sentidos opostos, a distribuição de cargas em torno dum dado ião deixa de ser simétrica. A concentração momentânea dum carga de sinal oposto à do ião na direcção oposta àquela para onde ele se dirige, dificulta o seu movimento, tornando a sua mobilidade menor. O *tempo de relaxação* é o tempo necessário para restabelecer a simetria esférica de distribuição de cargas em torno de cada ião. Como é fácil de imagi-

nar, este tempo aumenta com a concentração da solução. Estes dois efeitos são os responsáveis pela diminuição da condutibilidade com a concentração que se observa nas soluções de electrólitos fortes.

Os valores de condutibilidades de diversos electrólitos a diluição infinita são diferentes entre si, como se pode observar na Figura 2, e podem-se calcular admitindo que cada ião contribui para a condutibilidade independentemente dos outros. Por exemplo, Λ_0 é muito maior para HCl do que para NaCl, ambos electrólitos fortes, porque as condutibilidades iónicas a diluição infinita dos iões H⁺ e Na⁺ são respectivamente 349,85 e 50,15 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹.

... E COM A FORÇA IÓNICA

Em qualquer solução de electrólito há variadas interacções soluto-soluto, solvente-soluto, solvente-solvente, pelo que apenas no limite da diluição infinita o seu comportamento é ideal. Todas as outras soluções, isto é, as que não estão infinitamente diluídas, se afastam deste comportamento. Um tratamento rigoroso deve portanto incluir o uso de actividades em vez de concentrações.

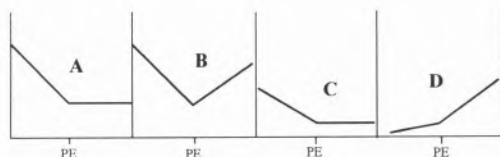


Figura 4 - Esquemas de titulações ácido-base (PE representa o ponto de equivalência)
A - Titulação de HCl com NH_3
B - Titulação de HCl com NaOH
C - Titulação de NaOH com CH_3COOH
D - Titulação de CH_3COOH com NaOH

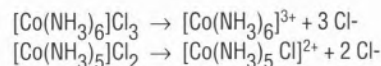
A curva («total» na figura 3) está corrida para o efeito de diluição, indicando-se a contribuição separada de cada ião. Note-se que o efeito de diluição é pequeno, porque a solução de titulante costuma ser muito mais concentrada do que a do titulado.

Como se pode calcular, a presença de um electrólito fraco (base e/ou ácido) vai alterar esta descrição, devido à variação do grau de dissociação. A forma da curva de titulação deduz-se como no caso anterior. Mostram-se alguns outros casos na Figura 4.

2. Condutibilidades molares na análise de complexos

A utilização de dados condutimétricos como meio de obter informação estrutural remonta a Werner e aos princípios da Química de Coordenação. Em particular, nos complexos de cobalto possuindo as estequiometrias $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ e $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ os valores de condutibilidades molares são totalmente diferentes, pois no primeiro caso o sal é o tipo 3:1, no segundo 2:1, no terceiro 1:1, enquanto o quarto é neutro.

Exemplo:



No primeiro caso, há mais iões em solução e o catião tem carga mais elevada. A condutibilidade molar da solução deve ser maior do que para o segundo caso.

Admite-se, pois, que a maior contribuição para a condutibilidade molar provém do diferente número e carga dos iões. Convém usar soluções com a mesma concentração, para minimizar o efeito da variação de Λ_m com a concentração (normalmente usa-se uma concentração 10^{-3} M). Estas determinações pressupõem a determinação de valores absolutos de condutibilidades (ao contrário das titulações!) e a sua utilidade é directamente proporcional ao conjunto de valores existentes para comparação, no caso duma amostra desconhecida. O uso de solventes não aquosos tornou-se uma necessidade na maior parte dos casos.

REFERÊNCIAS

Descrições detalhadas deste assunto podem encontrar-se em qualquer livro sobre métodos instrumentais de análise. Existem pelo menos dois editados em Portugal:

Maria de Lurdes S. S. Gonçalves, *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1983.

H. Willard, L. Merritt, Jr., J. Dean, *Análise Instrumental*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1973.

Recomenda-se ainda o texto «Química Analítica II - Condutimetria», de J. Costa Pessoa e L. Vilas Boas, ed. AEIST, Lisboa, 1988.

Entre as obras em língua inglesa podem-se referir, por exemplo:

R. D. Brown, *Introduction to Chemical Analysis*, McGraw-Hill, NY, 1983.

K. A. Robinson, *Chemical Analysis*, Little, Brown and Co., Boston, 1987.

C. N. Reilley, D. J. Sawyer, *Experiments for Instrumental Methods. A Laboratory Manual*, McGraw-Hill, NY, 1961.

W.J. Geary, *Coordination Chemistry Reviews*, 7 81-122 (1971)

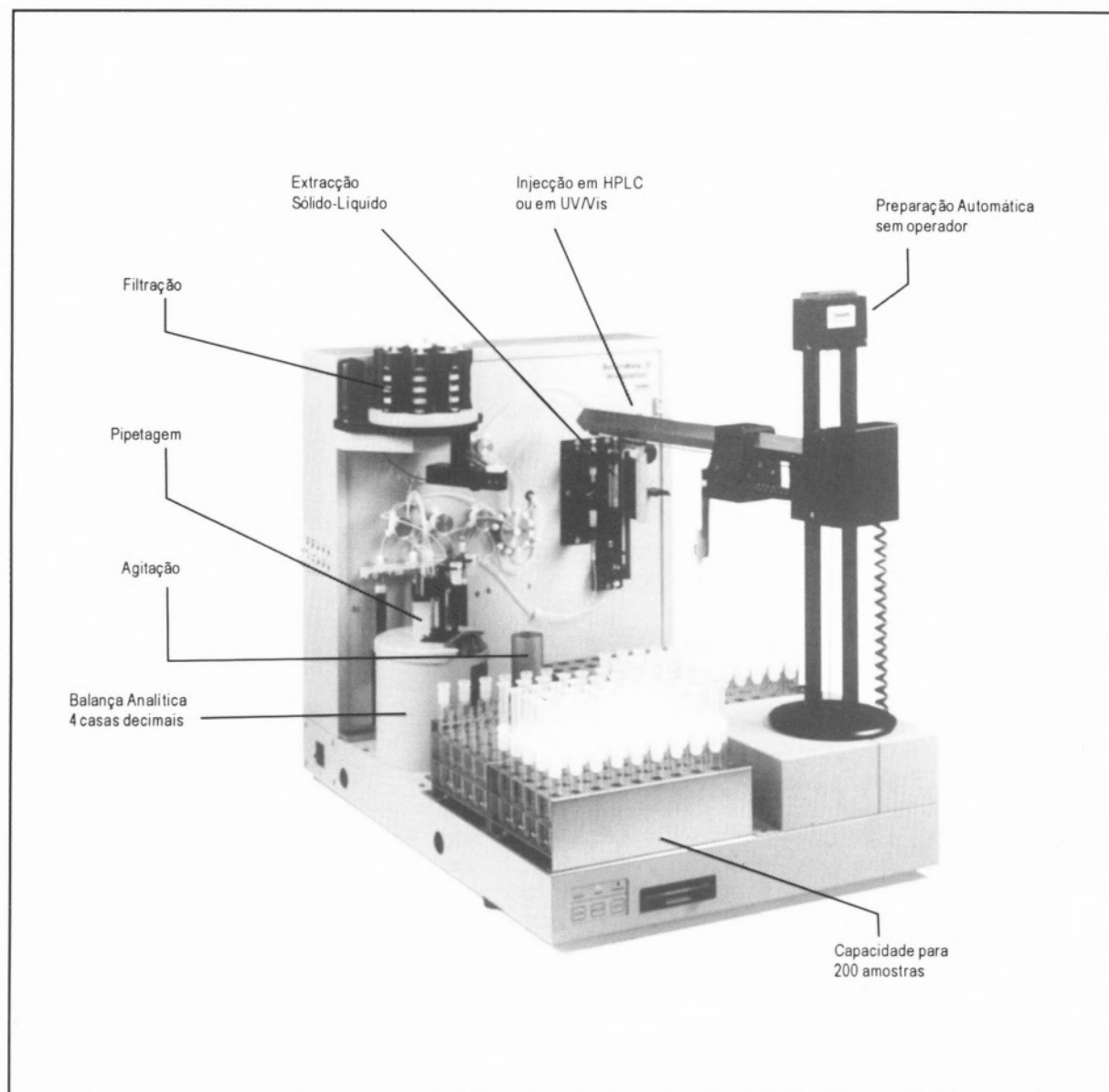
J.O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, NY, 1970.

* Departamento de Engenharia Química
Instituto Superior Técnico

UMA GRANDE ESCOLA;
UMA GRANDE LIVRARIA:
Barata Técnica

Av. Rovisco Pais, 1000 Lisboa. Telf. 847 34 21 (ext 1853)
De Segunda a Sexta das 9 às 21 horas

Inovação na Preparação de Amostras



Prepara mais amostras em menos tempo - automaticamente

A Estação de Trabalho BenchMate automatiza a preparação de amostras para análises instrumentais. A BenchMate faz diluições, adiciona reagentes e padrões internos, mistura e agita soluções, calcula densidades e pesa as amostras. Técnicas manuais de limpeza

como filtração por membrana e extracção sólido-líquido são facilmente automatizadas com colunas e filtros "standard". As amostras depois de preparadas podem ser injectadas em sistemas de HPLC ou enviadas para espectrofotómetros de UV/Vis automaticamente.

Zymark®

Innovators in Laboratory Technology

Para mais informações contacte o distribuidor da Zymark em Portugal:

Dias de Sousa, Lda.

Quinta da Piedade, lote 15, r/c
2625 Póvoa de Santa Iria
Tel: 01-9592316
Fax: 01-9590813

Dias de Sousa, Lda.

Rua Gonçalo Cristovão, 294, 7º-E/T
4000 Porto
Tel: 02-310839
Fax: 02-323573

Dias de Sousa, Lda.

Canada dos Folhados, 15
9700 Angra do Heroísmo
Tel: 095-32512
Fax: 095-31338