

CONDUTIVIDADE DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Prof. Harley P. Martins Filho

- Soluções eletrolíticas

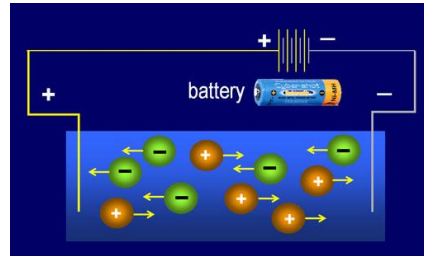
Eletrólitos: substâncias que quando dissolvidas em água (ou em outros solventes adequados) conduzem corrente elétrica.

Eletrólitos fortes: sais inorgânicos, hidróxidos alcalinos e alcalino-terrosos, maioria dos ácidos inorgânicos → alta condutividade elétrica em solução.

Eletrólitos fracos: ácidos orgânicos, alguns ácidos inorgânicos (ácidos carbônico, sulfídrico, cianídrico, bórico e hipocloroso), algumas bases inorgânicas (hidróxidos de amônio, de zinco e de chumbo) → baixa condutividade elétrica em solução.

- Mecanismo da condução iônica

Fatores que alterariam o sistema durante uma medida de condutividade em corrente contínua:



- Velocidades dos íons de carga oposta podem ser diferentes
→ aparecimento de gradientes de concentração através da solução.
- Eletrólise nos eletrodos → consumo do material da solução.

→ Uso de corrente alternada (~ 1 kHz) evita alteração do sistema.

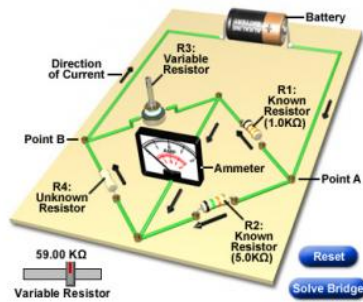
Fatores que determinam a capacidade de conduzir corrente de um dado eletrólito:

- Eletrólitos têm carga e volume diferentes
- Cada íon tem uma camada de solvatação específica, que aumenta a resistência ao movimento.
- Atrações eletrostáticas entre íons de carga oposta, que aumentam com a concentração, aumentam a resistência ao movimento.

- Condutividade

Lei de Ohm: $I = \frac{\Delta\phi}{R}$ $R = \text{resist\^encia (V C}^{-1} \text{s} = \Omega \text{ (ohm))}$

Medida prática: ponte de Wheatstone

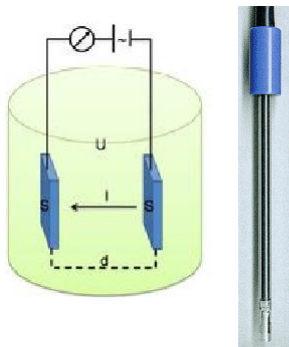


Ajustando-se a resist\^encia variável R_3 até que não haja corrente acusada no amperímetro, pode-se mostrar que

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4} \rightarrow R_4 = \frac{R_2 R_3}{R_1}$$

Condutância: $G = 1/R$ (Ω^{-1} ou S (Siemen))

A condutância  função do comprimento do corpo condutor (distância entre os eletrodos) e da área da seção reta do corpo (rea dos eletrodos):



Célula de condutividade

$$G = \kappa \frac{A}{l}$$

$\kappa = \text{condutividade (S m}^{-1}\text{)}$

$$\rightarrow \kappa = \frac{Gl}{A} = \frac{1}{R} \left(\frac{l}{A} \right)$$

Na prática não é fácil medir l e A das células mais comuns. Com uma solução padrão de condutividade conhecida, mede-se a resistência e calibra-se o fator l/A da célula (constante da célula C):

$$\left(\frac{l}{A}\right) = C = R_{\text{padrão}} \kappa_{\text{padrão}}$$

Como a condutividade depende de número de íons em solução, introduz-se a **condutividade molar**:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (\text{S m}^{-1}/\text{mol m}^{-3} = \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1})$$

onde c é a concentração molar da solução. Unidade mais conveniente de Λ_m : $\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

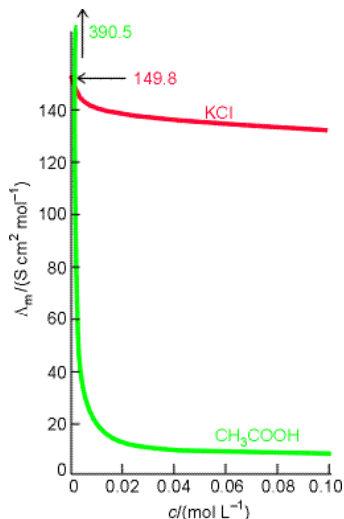
Exemplo: Para KCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ a $25,0^\circ\text{C}$, $\Lambda_m = 12,9 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$. A resistência medida para esta solução em uma dada célula foi de $28,44 \Omega$. Para uma solução de NaOH $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$, a resistência medida foi de $31,60 \Omega$. Calcular Λ_m para o NaOH $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$.

$$\begin{aligned} \text{Constante da célula: } C &= \kappa_{\text{padrão}} R_{\text{padrão}} = \Lambda_{m,\text{padrão}} c_{\text{padrão}} R_{\text{padrão}} \\ &= 12,9 \times 10^{-3} \cdot 0,100 \times 10^3 (\text{mol m}^{-3}) \cdot 28,44 \\ &= 36,7 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Para o NaOH: } \kappa = C/R = 36,7/31,60 = 1,16 \text{ S m}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Lambda_m &= 1,16 (\text{S m}^{-1}) / 0,05 \times 10^3 (\text{mol m}^{-3}) \\ &= 0,0232 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad (23,2 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}) \end{aligned}$$

Na verdade a própria condutividade molar varia com a concentração, e a forma da variação depende do eletrólito.



➤ Aumento da concentração faz aumentar atrações interiônicas, que retardam a movimentação iônica → menor condutividade molar

➤ Aumento da concentração faz com que dissociação diminua → aumento da quantidade dos íons é menor que o aumento da concentração → menor condutividade molar

○ Eletrólitos fortes

Dissociação completa → n° de íons proporcional à concentração nominal → diminuição da condutividade molar advém apenas das interações interiônicas.

Lei de Kohlrausch:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^o - \mathcal{K}c^{1/2}$$

Λ_m^o é a condutividade molar limite (para $c = 0$) e \mathcal{K} é uma constante dependente principalmente da estequiometria do eletrólito.

Kohlrausch também examinou as condutividades molares em diluição infinita para diversos pares de eletrólitos fortes que continham íons em comum:

Eletrólito	Λ_m°	Diferença	Eletrólito	Λ_m°	Diferença
KCl	14,986	2,341	KBr	15,192	0,206
NaCl	12,645		KCl	14,986	
KBr	15,192	2,341	NaBr	12,851	0,206
NaBr	12,851		NaCl	12,645	
KNO ₃	14,496	2,341	LiBr	11,709	0,206
NaNO ₃	12,155		LiCl	11,503	

Lei de Kohlrausch da migração independente dos íons:

Em diluição infinita, quando a dissociação de um eletrólito é completa e todos os efeitos interiônicos desaparecem, cada íon migra independentemente de seu contra-íon e faz uma contribuição definida para a condutividade molar a diluição infinita do eletrólito, independente da natureza do outro íon do eletrólito.

$$\Lambda_m^\circ = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$$

ν = número de íons por íon-fórmula do eletrólito

λ = condutividade molar limite de um íon

Exemplo: $\lambda_{\text{Ba}^{2+}} = 12,72 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$ e $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$

$$\rightarrow \Lambda_m^\circ(\text{BaCl}_2) = 1 \cdot 12,72 + 2 \cdot 7,63 = 27,98 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

➤ Misturas de eletrólitos

Se íons migram independentemente, condutividades de eletrólitos misturados são aditivas:

$$\kappa = \sum_i \kappa_i$$

Por exemplo, em soluções muito diluídas de eletrólitos a condutividade da solução tem participação importante dos íons da água → para a determinação da condutividade molar do eletrólito, deve-se subtrair da condutividade medida a condutividade da água pura (76 mS m^{-1}).

○ Eletrólitos fracos

Dissociação parcial em solução $\rightarrow \Lambda_m$ depende do grau de ionização α do eletrólito (grau de desprotonação, no caso de ácidos), que é a fração de íons-fórmula dissociados em solução. Para uma concentração nominal do eletrólito c , a concentração de eletrólito dissociado é $c_{diss} = \alpha c$.

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{\kappa}{c_{diss} / \alpha} = \alpha \frac{\kappa}{c_{diss}} = \alpha \Lambda_{m,diss}$$

$\Lambda_{m,diss}$ é a condutividade molar da parte dissociada do eletrólito. Podemos aproximá-la pelo valor da condutividade molar limite do eletrólito:

$$\rightarrow \Lambda_m = \alpha \Lambda_m^o$$

O grau de ionização é função da concentração. Podemos usar a constante de equilíbrio da ionização para encontrar a relação. Para a ionização de um ácido fraco, por exemplo:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Concentrações em equilíbrio na dissociação de um dado ácido:

$$[H_3O^+] = \alpha c \quad [A^-] = \alpha c \quad [HA] = (1 - \alpha)c$$

Constante de acidez em termos de molaridade: $K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$

Resolvendo equação de segundo grau para α em função de K_a :

$$\alpha = \frac{K_a}{2c} \left\{ \left(1 + \frac{4c}{K_a} \right)^{1/2} - 1 \right\}$$

Logo, a dependência de Λ_m com a concentração é da forma

$$\Lambda_m = \alpha \Lambda_m^o = \frac{K_a}{2c} \left\{ \left(1 + \frac{4c}{K_a} \right)^{1/2} - 1 \right\} \Lambda_m^o$$

Exemplo: determinação do pK_a de um ácido fraco, conhecendo-se as condutividades molares limite dos íons H^+ ($34,96 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$) e do Ac^- ($4,09 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$)

A resistência de uma solução $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3COOH na mesma célula do exemplo acima foi de 2220Ω .

Condutividade molar limite: $\Lambda_m^o = 1 \cdot 34,96 + 1 \cdot 4,09 = 39,05 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$

Condutividade: $\kappa = C/R = 36,7 \text{ m}^{-1}/2220 \Omega = 1,65 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$

Condutividade molar: $\Lambda_m = 1,65 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}/0,0100 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$
 $= 1,65 \times 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$

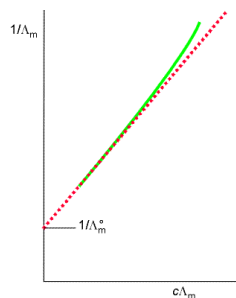
$$\rightarrow \alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^o} = \frac{1,65}{39,05} = 0,0423 \rightarrow K_a = \frac{(0,0423)^2 \cdot 0,0100}{1 - 0,0423} = 1,9 \times 10^{-5}$$

$$\rightarrow pK_a = -\log(1,9 \times 10^{-5}) = 4,72$$

A dependência de Λ_m com c permite obter a condutividade limite de um eletrólito fraco. Invertendo a equação para K_a em termos de α :

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 c} \rightarrow \frac{c\alpha}{K_a} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} = \frac{1}{\alpha} - 1 \rightarrow \frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{c\alpha}{K_a}$$

Usando para α a relação com condutividades molares, obtém-se a **Lei da diluição de Ostwald**:



$$\frac{\Lambda_m^o}{\Lambda_m} = 1 + \frac{c\Lambda_m}{\Lambda_m^o K_a}$$

$$\rightarrow \frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^o} + \left(\frac{1}{(\Lambda_m^o)^2 K_a} \right) c\Lambda_m$$

→ Coeficiente linear dá a condutividade molar limite do eletrólito.

- As mobilidades dos íons

- A velocidade de deriva

Força sobre um íon com carga ze em um campo elétrico uniforme (\mathcal{E} constante):

$$F = zeE$$

Campo elétrico entre dois eletrodos com diferença de potencial $\Delta\phi$ a uma distância l um do outro:

$$\mathcal{E} = \frac{\Delta\phi}{l}$$

Força friccional de atrito sobre o íon acelerado pelo campo elétrico, considerado como uma esfera de raio a e velocidade instantânea s , em líquido de viscosidade η (Lei de Stokes):

$$F_{fric} = 6\pi\eta a s$$

À medida em que o íon acelera, F_{fric} aumenta. Quando as forças se equilibram, o íon atinge uma **velocidade de deriva** constante:

$$s = \frac{zeE}{6\pi\eta a}$$

→ s é linearmente proporcional a E . Definindo a **mobilidade iônica** u :

$$s = uE \quad \text{onde} \quad u = \frac{ze}{6\pi\eta a}$$

$$u = \frac{C}{(\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1})\text{m}} = \frac{C}{\text{kg s}^{-1}} = \frac{\text{J V}^{-1}}{\text{kg s}^{-1}} = \frac{\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{V}^{-1}}{\text{kg s}^{-1}} = \frac{\text{m}^2 \text{s}^{-1}}{\text{V}}$$

$$E = \frac{\text{V}}{\text{m}} \rightarrow s = \text{m s}^{-1}$$

Exemplo: Velocidade de um íon Cs^+ entre dois eletrodos separados por 1 cm com $\Delta\phi = 1,0 \text{ V}$. $z = +1$, $a = 170 \text{ pm}$ $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \text{ cP}$ ($1 \text{ cP} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

$$u = \frac{1 \cdot 1,6022 \times 10^{-19}}{6\pi \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 170 \times 10^{-12}} = 5 \times 10^{-8} \frac{\text{m}^2 \text{ s}^{-1}}{\text{V}}$$

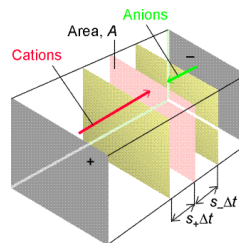
$$E = \frac{1,0}{1 \times 10^{-2}} = 100 \text{ Vm}^{-1} \rightarrow s = 5 \times 10^{-8} \cdot 100 = 5 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$$

→ Íon passa por 10^4 moléculas de solvente por segundo.

○ Mobilidade e condutividade

A condutividade (parâmetro empírico) e a mobilidade (parâmetro teórico) podem ser relacionadas. Analisando a corrente I que passa por uma seção de uma solução de área A , do ponto de vista da condutividade molar limite λ de um dado íon:

$$I = \frac{\Delta\phi}{R} = \frac{\Delta\phi}{\frac{l}{\kappa A}} = \frac{\kappa A \Delta\phi}{l} = \frac{c \lambda A \Delta\phi}{l}$$



Do ponto de vista da mobilidade, quantidade de íons que passa pela seção de área A em 1 segundo é a quantidade contida em um volume $A \times d$, onde $d = s \times 1 = s \rightarrow n = cV = cAs$ (em mols). Em número de íons, $n_{\text{ions}} = nN_A = cAsN_A$.

Se cada íon carrega uma carga ze , a carga total que passa pela seção por segundo (corrente) é $zecAsN_A = zcAsF$. Sendo a velocidade do íon definida pela sua mobilidade iônica,

$$I = zcAsF = zcA(uE)F = \frac{zcAu\Delta\phi F}{l}$$

Equiparando as duas equações para a corrente,

$$\frac{c\lambda A\Delta\phi}{l} = \frac{zcAu\Delta\phi F}{l}$$

$$\lambda = zuF$$

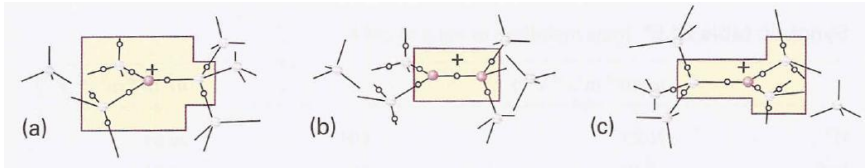
$$\lambda = \frac{\text{m}^2 \text{s}^{-1}}{\text{V}} \cdot \frac{\text{C}}{\text{mol}} = \frac{\text{m}^2 \text{A}}{\text{V mol}} = \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}$$

Para íons volumosos (R_4N^+ , RCO_2^- , R = cadeia de carbono), u é inversamente proporcional a a . Para íons pequenos pode ocorrer o contrário. Exemplo: condutividade aumenta do Li^+ ao Cs^+ .

→ Na verdade, a é o **raio hidrodinâmico**, que pode incluir a esfera de solvatação do íon. Intensidade da solvatação depende do campo elétrico na superfície do íon, que por sua vez depende de ze/r^2 → íons pequenos têm esfera de solvatação rígida com grande volume hidrodinâmico. As moléculas da esfera são bastante lábeis em relação ao seio da solução, contudo.

Comparando-se o H^+ com o Li^+ (mesma carga), o H^+ teria solvatação mais firme, mas sua condutividade é excepcionalmente alta. Pelo **mecanismo de Grotthuss**, um cátion hidrônio perde o próton para uma molécula de água vizinha, que torna-se hidrônio até perder o próton para outra vizinha e assim por diante. O movimento do próton acontece sem que as moléculas de água movam-se.

Detalhamento do mecanismo de Grotthuss, segundo pesquisas recentes:



Cátion H_3O_4^+

Quebra de duas ligações de H e rearranjo das outras ligações para formar o cátion H_5O_2^+

Novo cátion H_3O_4^+

• Números de transporte

Íons de carga diferente se movem em direções opostas, sendo a corrente total I a soma das correntes individuais I_+ e I_- . O **número de transporte** t de um íon é a fração que a sua corrente representa na corrente total:

$$t_+ = \frac{I_+}{I} \quad t_- = \frac{I_-}{I} \quad t_+ + t_- = 1$$

Relação com condutividade:

$$I_+ = \frac{\Delta\phi}{R_+} = \frac{\Delta\phi}{\frac{1}{\kappa_+} \frac{l}{A}} = \frac{\kappa_+ A \Delta\phi}{l} = \frac{v_+ c \lambda_+ A \Delta\phi}{l}$$

De modo análogo, para a corrente total: $I = \frac{c\Lambda_m A\Delta\phi}{l}$

$$\rightarrow t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{v_+\lambda_+}{\Lambda_m} \rightarrow \lambda_+ = \frac{t_+\Lambda_m}{v_+}$$

O valor de λ assim obtido corresponde à concentração de eletrólito usada. O valor válido para a lei da migração independente dependeria de um número de transporte limite t° extrapolado de vários experimentos.

Relação com mobilidades iônicas:

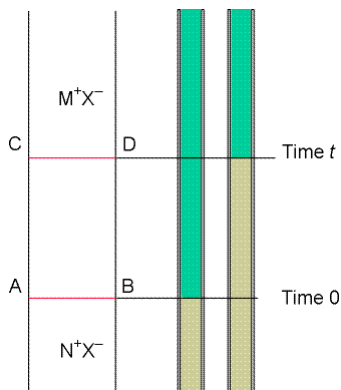
$$t_+ = \frac{v_+\lambda_+}{\Lambda_m} = \frac{v_+\lambda_+}{v_+\lambda_+ + v_-\lambda_-} = \frac{v_+z_+u_+}{v_+z_+u_+ + v_-\lambda_-u_-}$$

Uma equação análoga vale para t_- . Mas para qualquer eletrólito, $v_+z_+ = v_-z_-$ e então

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

○ Medida experimental do número de transporte

➤ Método da fronteira móvel



Para um cátion M^+ , são necessárias soluções de dois sais MX e NX , uma das quais será mais densa que a outra. Diferença entre índices de refração cria fronteira visível entre as soluções (ou uma delas pode ser colorida com um indicador).

Com aplicação de corrente conhecida, cátions vão para cima e ânion para baixo \rightarrow fronteira sobe

Carga total transferida durante tempo Δt : $I\Delta t$

Carga transferida pelos cátions M^+ no tempo Δt : cátions que atravessaram a posição final da fronteira estavam no volume V entre as posições inicial e final da fronteira,

Número de mols de cátions: $n_+ = c_+ V = v_+ c V$

Número de cátions: $N_+ = v_+ c V N_A$,

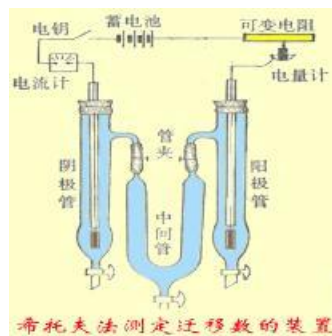
Carga positiva transferida: $Q_+ = z_+ e N_+ = z_+ e v_+ c V N_A = z_+ v_+ c V F$

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{I_+ \Delta t}{I \Delta t} = \frac{Q_+}{Q} = \frac{z_+ v_+ c V F}{I \Delta t}$$

$$t_+ = \frac{\text{mol m}^{-3} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{C mol}^{-1}}{\text{C s}^{-1} \cdot \text{s}} = \text{adimensional}$$

➤ Método de Hittorf

Com realização de eletrólise em uma célula eletroquímica durante um certo tempo a quantidade de cátions descarregados no catodo não é compensada pelos cátions que migram do compartimento do anodo → diminuição da concentração no compartimento do catodo permite determinar n° de transporte.



Carga passada na célula: $I\Delta t$

Quantidade de cátions
descarregados no catodo (mols):

$$n_{desc} = \frac{\text{Carga total}}{\text{Carga de 1 mol de cations}} = \frac{I\Delta t}{z_+ F}$$

Quantidade de cátions que migram para o catodo (mols):

$$n_{mig} = \frac{\text{Carga positiva que migrou}}{\text{Carga de 1 mol de cations}} = \frac{(t_+ I)\Delta t}{z_+ F}$$

Varição da quantidade de cátions no catodo:

$$n_{mig} - n_{desc} = \frac{(t_+ I)\Delta t}{z_+ F} - \frac{I\Delta t}{z_+ F} = (t_+ - 1)\frac{I\Delta t}{z_+ F} = -t_- \frac{I\Delta t}{z_+ F}$$

Do experimento, esta variação pode ser obtida da medida da concentração do eletrólito antes e depois da corrente aplicada:

$$n_{mig} - n_{desc} = v_+ (c_{depois} - c_{antes}) V_{solução}$$

$$\rightarrow t_- = - \frac{v_+ z_+ F (c_{depois} - c_{antes}) V_{solução}}{I\Delta t}$$