

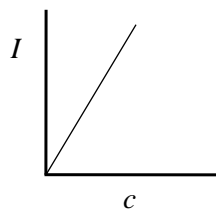
# CONDUTIVIDADE DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Prof. Harley P. Martins Filho

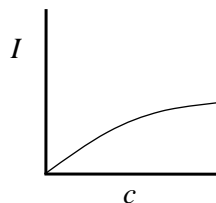
- Soluções eletrolíticas

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.

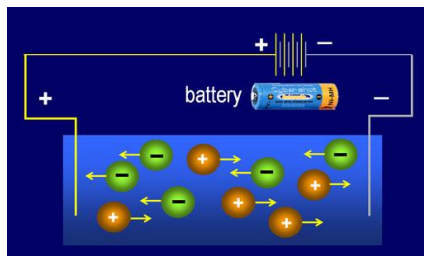


Eletrólitos fracos: ácidos orgânicos, alguns ácidos inorgânicos (ácidos carbônico, sulfídrico, cianídrico, bórico e hipocloroso), algumas bases inorgânicas (hidróxidos de amônio, de zinco e de chumbo) → baixa condutividade elétrica em solução.



## • 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 ( $\sim 1$  kHz) evita alteração do sistema.

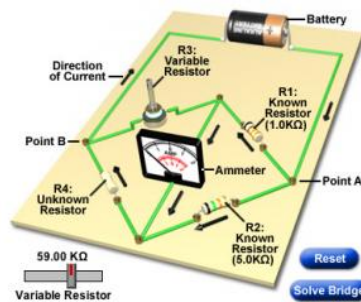
Fatores que determinam a capacidade de conduzir corrente de um dado eletrólito:

- 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:  $I = \frac{\Delta\phi}{R}$       $R = \text{resistência (V C}^{-1} \text{ s} = \Omega \text{ (ohm))}$

Medida prática: ponte de Wheatstone

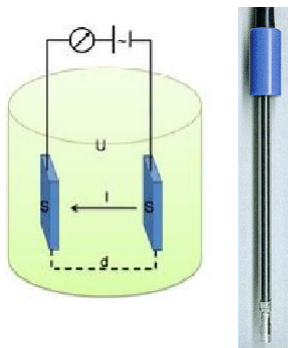


Ajustando-se a resistência variável  $R_3$  até que não haja corrente acusada no amperímetro, pode-se mostrar que

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

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

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



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

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

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

Célula de condutividade

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**:

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

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

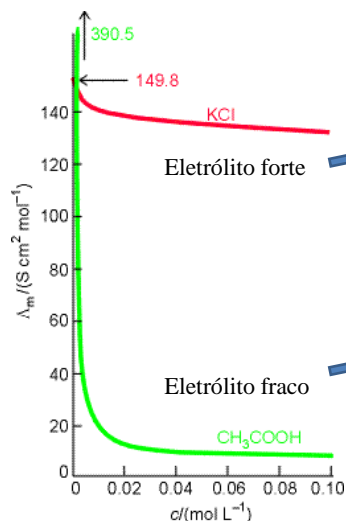
Exemplo: Para  $\text{KCl}$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  a  $25,0^\circ\text{C}$ ,  $\Lambda_m = 12,9 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$ . A resistência medida para esta solução em uma dada célula foi de  $28,44 \Omega$ . Para uma solução de  $\text{NaOH}$   $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ , a resistência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

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

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

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

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:

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

$\Lambda_m^o$  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	$\Lambda_m^\circ$	Diferença	Eletrólito	$\Lambda_m^\circ$	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 <sub>3</sub>	14,496	2,341	LiBr	11,709	0,206
NaNO <sub>3</sub>	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.*

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

$\nu$  = número de íons por íon-fórmula do eletrólito

$\lambda$  = 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  $\rightarrow$  para a determinação da condutividade molar do eletrólito, deve-se subtrair da condutividade medida a condutividade da água pura ( $76 \text{ mS m}^{-1}$ ).

Atkins e de Paula, 7ª edição, problema numérico 24.9:

**21.9** The resistances of a series of aqueous NaCl solutions, formed by successive dilution of a sample, were measured in a cell with cell constant (the constant  $C$  in the relation  $\kappa = C/R$ ) equal to  $0.2063 \text{ cm}^{-1}$ . The following values were found:

$c/(\text{mol dm}^{-3})$	0.00050	0.0010	0.0050	0.010	0.020	0.050
$R/\Omega$	3314	1669	342.1	174.1	89.08	37.14

Verify that the molar conductivity follows the Kohlrausch law and find the limiting molar conductivity. Determine the coefficient  $\mathcal{K}$ . Use the value of  $\mathcal{K}$  (which should depend only on the nature, not the identity of the ions) and the information that  $\lambda(\text{Na}^+) = 5.01 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$  and  $\lambda(\text{I}^-) = 7.68 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$  to predict (a) the molar conductivity, (b) the conductivity, (c) the resistance it would show in the cell, of  $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$  NaI(aq) at  $25^\circ\text{C}$ .

#### ○ Eletrólitos fracos

Dissociação parcial em solução  $\rightarrow \Lambda_m$  depende do grau de ionização  $\alpha$  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  $c_{\text{diss}} = \alpha c$ .

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

$\Lambda_{m,\text{diss}}$  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  $\alpha$  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  $\Lambda_m$  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 mS m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) e do  $Ac^-$  (4,09 mS m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>).

A resistência de uma solução 0,0100 mol L<sup>-1</sup> de CH<sub>3</sub>COOH na mesma célula do exemplo acima foi de 2220 Ω.

Condutividade molar limite:  $\Lambda_m^o = 1 \cdot 34,96 + 1 \cdot 4,09 = 39,05$  mS m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

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

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

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

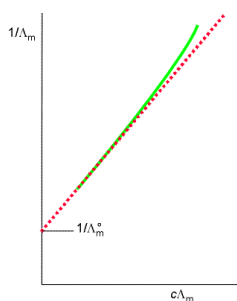
$$\rightarrow pK_a = -\log(1,9 \times 10^{-5}) = 4,72$$



A dependência de  $\Lambda_m$  com  $c$  permite obter a condutividade limite de um eletrólito fraco. Invertendo a equação para  $K_a$  em termos de  $\alpha$ :

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

Usando para  $\alpha$  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.