



Capítulo II

CONDUTIVIDADE ELÉCTRICA DE SOLUÇÕES IÓNICAS

Métodos Instrumentais para Análise de Soluções - M^{te} de Lurdes Gonçalves

Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa

***Química Analítica Geral* - J. J. R. Fraústo da Silva**

Edição de Folhas da A.E.I.S.T., Lisboa, 1967

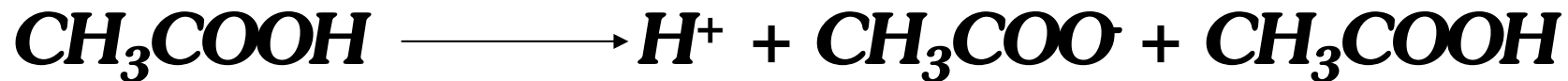
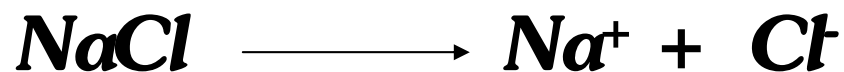
O processo de dissolução envolve em muitos casos a dissociação de moléculas em iões. Os fragmentos dissociados são carregados electricamente e podem transportar corrente eléctrica.

A facilidade com que as soluções iónicas conduzem a corrente depende da:

- **Concentração dos iões** ($1\text{ M NaCl} > 0.1\text{ M NaCl}$)
- **Natureza dos iões (em menor extensão)** ($\text{HCl} > \text{NaCl}$)

ELECTRÓLITOS

***Substâncias iónicas ou moleculares
(espécies geralmente solvatadas)***



CLASSIFICAÇÃO dos ELECTRÓLITOS

ELECTRÓLITOS

Fracos ou Fortes

Consoante as suas soluções conduzem melhor ou pior a corrente eléctrica.

NÃO ELECTRÓLITOS

Não há condução de corrente eléctrica

CLASSIFICAÇÃO DE ELECTRÓLITOS

Forte	Fraco
<p>Ácidos inorgânicos HNO_3, HClO_4, H_2SO_4, HCl, HI, HBr, HClO_3</p>	<p>Ácidos inorgânicos H_2CO_3, H_3BO_3, H_3PO_4, H_2S, H_2SO_3 Maioria dos ácidos orgânicos</p>
<p>Hidróxidos de alcalinos e alcalino-terrosos</p>	<p>Amónia e a maioria das bases orgânicas</p>
<p>A maioria dos sais</p>	<p>Halides, Cianides e tiocianatos de Hg, Zn e Cd</p>



CONDUTIVIDADE ELÉCTRICA (IÓNICA)

Lei de Ohm

$$I = V / R$$

I - Intensidade de corrente

V - Diferença de potencial

R - Resistência (Ω , ohm)

C - Conductância = $1/R$ (Ω^{-1} , mho, Siemen (S))

Normalização (d , S)

R \longrightarrow ρ - resistividade específica ohm.cm

C \longrightarrow k - condutância específica $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

$$k = C \times \frac{d}{S} = \frac{1}{R} \times \frac{d}{S} = \frac{Q}{R}$$

$Q = d / S$ - constante da célula de medida cm^{-1}

d = distância entre os eléctrodos (cm)

S = secção dos eléctrodos - área (cm^2)

EXISTÊNCIA DE INTERACÇÕES IÓNICAS EM SOLUÇÃO

Medidas experimentais mostram que um aumento de concentração não introduz um aumento proporcional de condutância específica (efeito mais pronunciado em solventes com constante dieléctrica pequena):

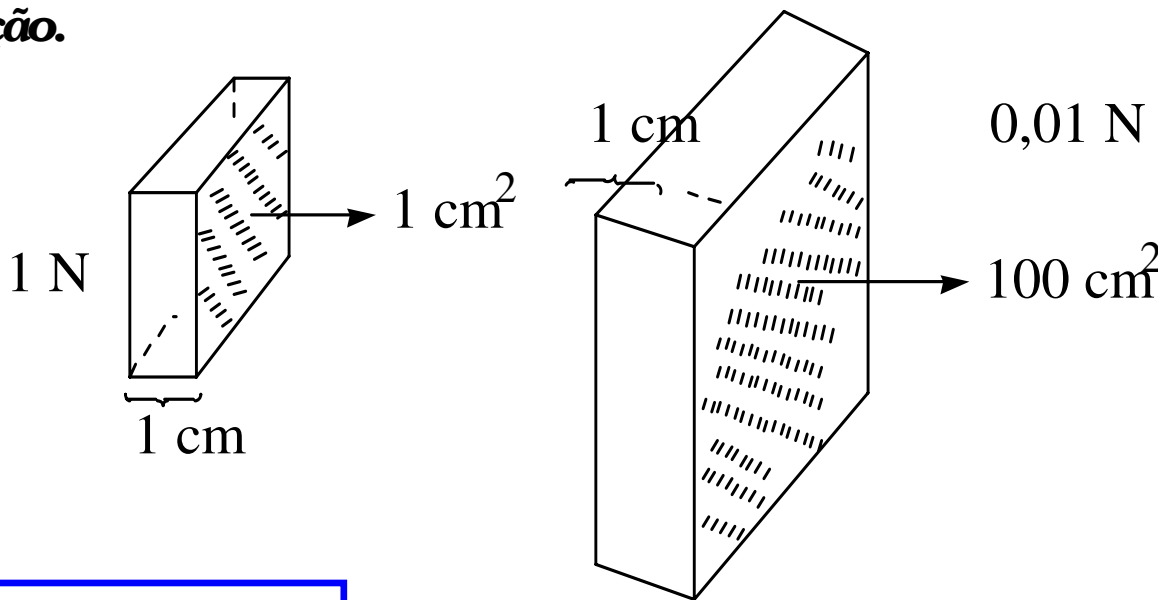
	NaCl	CaCl ₂	LaCl ₃	CuSO ₄
0.1 M				
x 2	1.922	1.882	1.866	1.713*
0.05 M				

* - razão dos valores experimentais

A condutância específica não é uma grandeza conveniente, pois depende do número de cargas por cm³ e, secundariamente, de interações iónicas.

CONDUTIVIDADE EQUIVALENTE Λ_c

Condutividade equivalente Λ_c - condutância entre dois eléctrodos planos à distância de 1 cm e com área total que contém 1 equivalente-grama de substância entre eles qualquer que seja a concentração.



$$\Lambda_c = \frac{1000K}{C}$$

Λ_c - condutividade equivalente $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \text{cm}^2$

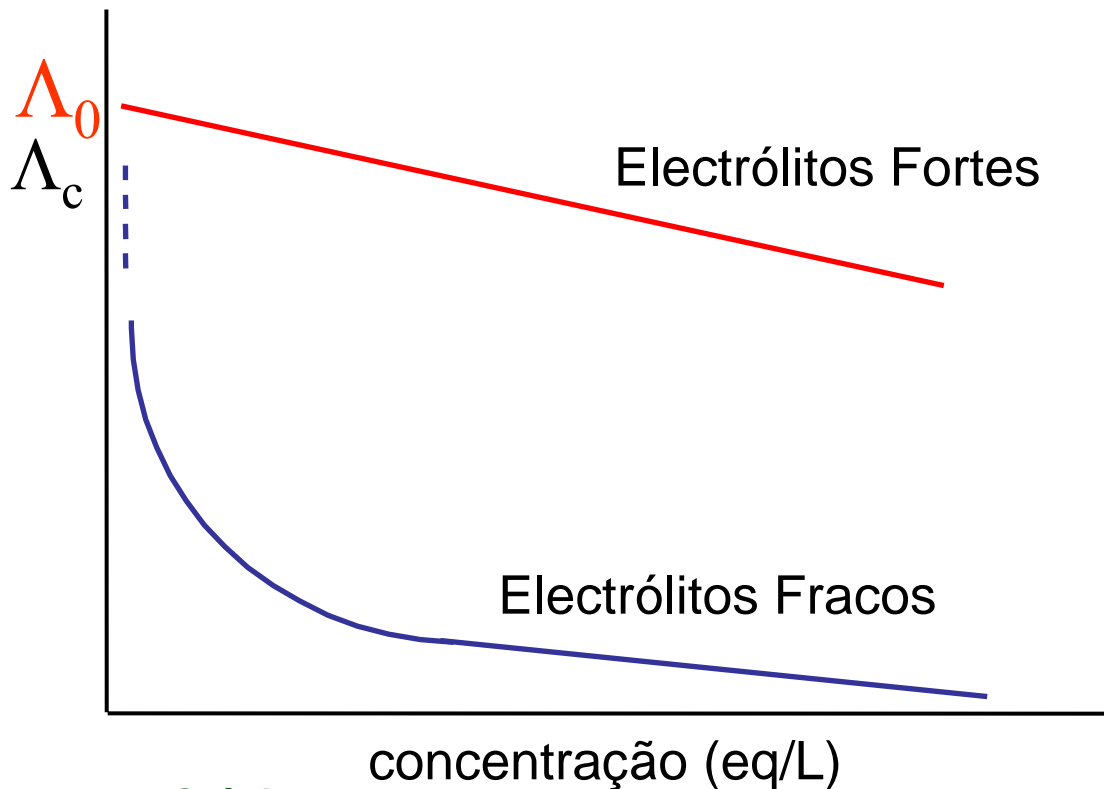
K - condutividade específica $\text{ohm} \cdot \text{cm}$

C - concentração $\text{eq} \cdot 1000 \text{ cm}^{-3}$

VARIAÇÃO DE Λ_c COM A CONCENTRAÇÃO

Λ_c depende do número de iões, da sua carga e da mobilidade. Se um electrólito estiver completamente dissociado, Λ_c não deve depender da concentração.

No entanto:



ELECTRÓLITOS FRACOS

A ionização incompleta de electrólitos fracos provoca uma redução consideravelmente maior na Λ_c do que a devida a efeitos interiónicos.

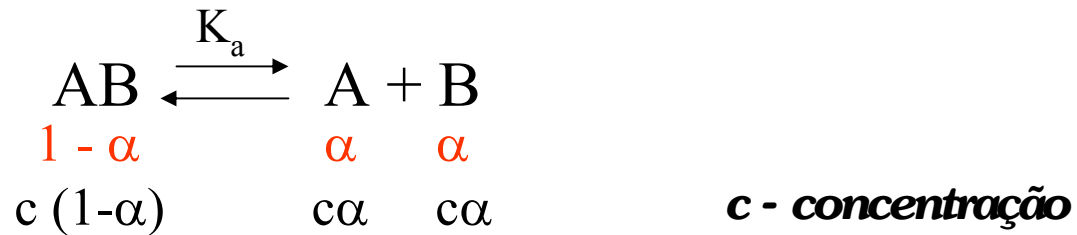
Arrhenius explica este fenómeno, definindo grau de dissociação α .

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

A diluição infinita, a dissociação será total, atingindo a condutividade o seu valor máximo Λ_0 . O grau de dissociação será dado por:

$$\alpha = \frac{\Lambda_0}{\Lambda_c}$$

Electrólito AB com um grau de dissociação α



No equilíbrio

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

Sendo

$$\alpha = \frac{\Lambda_0}{\Lambda_c} \longrightarrow K_a = \frac{c \Lambda_c^2}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda_c)}$$



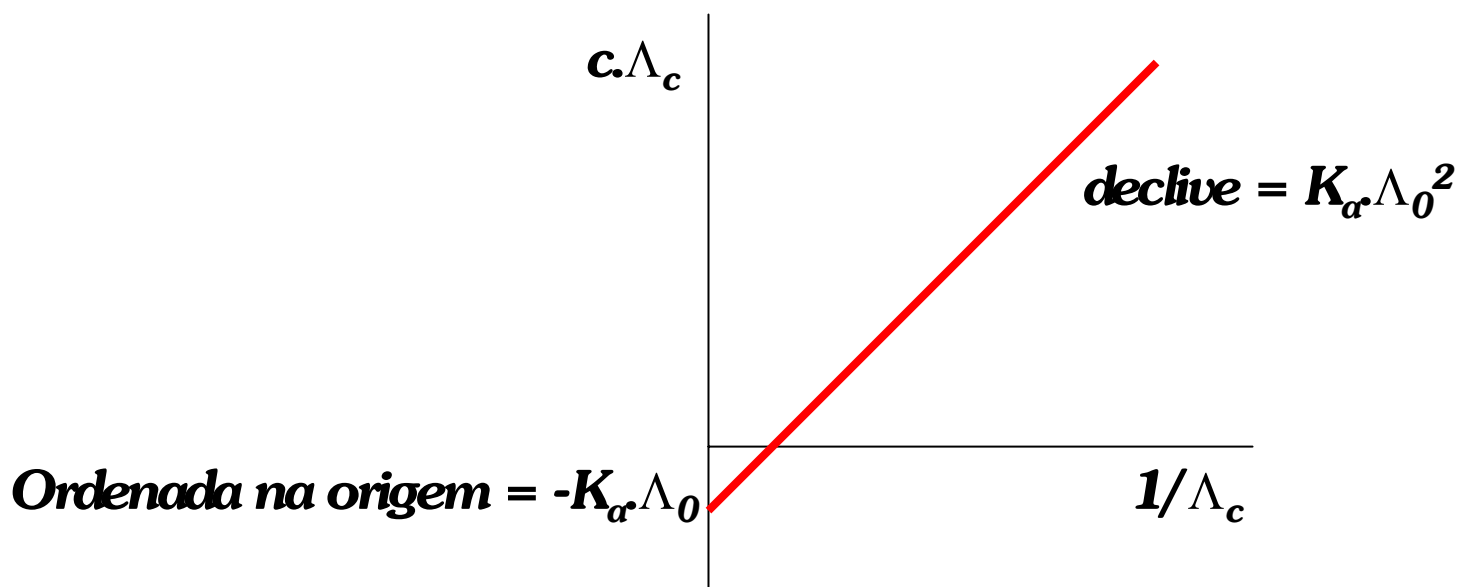
Permite o cálculo de constantes de dissociação de ácidos

Lei de Diluição de Ostwald - Cálculo de Λ_0 e K_a

Linearização da expressão:

$$K_a = \frac{c\Lambda_c^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda_c)} \longrightarrow c\Lambda_c = K_a \times \Lambda_0^2 \times \frac{1}{\Lambda_c} - K_a \times \Lambda_0$$

$$y = a \quad x \quad - \quad b$$





Cálculo da constante de dissociação do ácido acético usando medidas de condutividade

$T=25^{\circ}\text{C}$

$\Lambda_0=387.9 \text{ ohm}^1.\text{eq}^1.\text{cm}^2$

$C \text{ (eq./cm}^3\text{)}$	$\Lambda_c \text{ ohm}^1.\text{eq}^1.\text{cm}^2$	% dissociação	$K_a \cdot 10^5$
1.011	0.443	0.372	1.405
0.2529	3.221	0.838	1.759
0.06323	6.561	1.694	1.841
0.03162	9.260	2.389	1.846
0.01581	13.03	3.360	1.846
0.003952	25.60	6.605	1.843
0.00197	35.67	9.200	1.841
0.000988	49.50	12.770	1.844
0.000494	68.22	17.660	1.853

ELECTRÓLITOS FORTES

- *Conduktividades muito elevadas*
- *Métodos espectroscópicos revelam a presença de moléculas não dissociadas (grau de dissociação muito elevado!)*
- *A variação de Λ_c com a concentração é pequena*
- *A Lei de Diluição de Ostwald não explica os resultados experimentais*

Não é possível calcular constantes de dissociação (ex. HCl)

$T=25^\circ\text{C}$ $\Lambda_0=426.2 \text{ ohm}^{-1}.\text{eq}^1.\text{cm}^2$

$c \text{ (eq./cm}^3\text{)} \times 10^4$	$\Lambda_c \text{ ohm}^{-1}.\text{eq}^1.\text{cm}^2$	$K_{\text{diss.}}$
0.28408	425.13	0.0116
3.1863	423.55	0.0514
18.766	419.76	0.1212

ELECTRÓLITOS FORTES

- À concentração zero (diluição infinita) a condutividade equivalente extrapolada, Λ_0 , tem o seu valor máximo.
- Contudo, para todos os valores finitos da concentração Λ_c é menor que Λ_0 e diminui continuamente com o aumento da concentração.
- A concentrações finitas existem dois fenómenos que influenciam a mobilidade dos iões em solução:
 - ✓ efeito electroforético
 - ✓ efeito de relaxação
- Este dois efeitos são uma consequência directa da existência de uma atmosfera iónica em torno dum ião central e são explicados pela **Teoria da Interação Iónica** (Debye, Hückel e Onsager).

TEORIA DA INTERACÇÃO IÓNICA

Efeito Electroforético - sob a força dum potencial aplicado a atmosfera iónica com carga \pm tende a mover-se numa direcção oposta à mobilidade do ião central e transportar com ela as moléculas do solvente. Este efeito causa **uma diminuição da mobilidade dos iões**.

Efeito de relaxação - a atmosfera de um dado ião tem simetria esférica, se o ião se move por ação de um campo aplicado, a sua atmosfera move-se em sentido contrário e esta simetria é desfeita, resultando num dipolo instantaneo, exercendo um **efeito retardador na velocidade do ião**.

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0) C^{1/2}$$

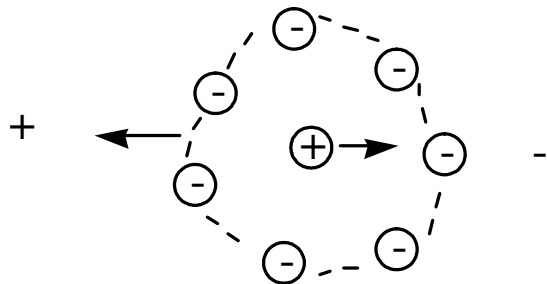
A - efeito electroforético

B - tempo de relaxação

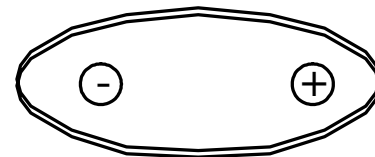
C - concentração

TEORIA DA INTERACÇÃO IÓNICA

Ⓐ Efeito Electroforético



Ⓑ Tempo de relaxação



$$\Lambda_c = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0) C^{1/2}$$

Medidas de Condutividade Equivalente a Diluição Infinita Λ_0

Λ_0 – medida de condutividade equivalente quando as forças interiônicas são desprezáveis. Corresponde a um soluto dissolvido num larg volume de solvente mas em que a área dos electrodos foram aumentados “infinitamente”.

Electrólitos Fortes - Λ_0 pode ser medido por extrapolação directa do gráfico Λ_c em função da concentração, quando $c \rightarrow 0$.

Electrólitos Fracos - Λ_0 **NÃO** pode ser medido por extrapolação directa do gráfico Λ_c em função da concentração, quando $c \rightarrow 0$.

Λ_0 pode ser calculado pela **Lei de Diluição de Ostwald**

$$c\Lambda_c = K_a \times \Lambda_0^2 \times \frac{1}{\Lambda_c} - K_a \times \Lambda_0$$

Ou pela **Lei de Migração Independente de Kohlraush**

Lei de Migração Independente de Kohlraush

Kohlraush em 1876 observou que cada ião contribui para uma dada fracção de condutividade total, independentemente da natureza dos iões. Esta lei de migração independente dos iões só é estritamente verdadeira a diluição infinita, em que se podem ignorar os efeitos interiónicos, pelo que esta lei se pode exprimir

$$\Lambda_0 = \lambda^+_0 + \lambda^-_0$$

Condutividade equivalente Λ_0 de sais de sódio e potássio

Sal	Λ_0	$\Delta = \Lambda_0 KX - \Lambda_0 NaX$
KCl	149.86	23.41
NaCl	126.45	
KI	150.38	23.44
NaI	126.94	
K ₂ SO ₄	153.50	23.37
Na ₂ SO ₄	130.13	

As diferenças de Λ_0 são independentes do anião. Estas diferenças representam a diferença nas mobilidades de K^+ e Na^+ .

$$\Delta = \Lambda_0 KX - \Lambda_0 NaX$$

$$= (\lambda_0 K^+ + \lambda_0 X^-) - (\lambda_0 Na^+ + \lambda_0 X^-)$$

$$= \lambda_0 K^+ + \cancel{\lambda_0 X^-} - \lambda_0 Na^+ - \cancel{\lambda_0 X^-} = \lambda_0 K^+ - \lambda_0 Na^+$$

Cálculo de Λ_0 para um electrólito fraco

Ácido propanóico $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- \quad \text{H}^+$)

$$\Lambda_0 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} = \Lambda_0 \text{HNO}_3 + \Lambda_0 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOK} - \Lambda_0 \text{KNO}_3$$

$$= \lambda_0 \text{H}^+ + \cancel{\lambda_0 \text{NO}_3^-} + \lambda_0 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \cancel{\lambda_0 \text{K}^+} - \cancel{\lambda_0 \text{K}^+} - \cancel{\lambda_0 \text{NO}_3^-}$$

$$= 421.2 + 109.3 - 145.0 = 385.5$$

A partir do conhecimento do valor de Λ_0 para electrólitos fortes é possível calcular por composição o valor de Λ_0 de electrólitos fracos.

Aplicações das Medições Condutimétricas Directas

As medições condutimétricas não sendo selectivas, pois qualquer ião contribui para a condutividade total de uma solução, são muito sensíveis.

Aplicações:

- *determinação da pureza da água destilada ou desionizada*
- *determinação da concentração de soluções contendo só um dado electrólito forte*
- *medir a salinidade da água do mar*
- *determinação de grandezas físico-químicas (ex: $K_{\text{dissociação}}$)*