

Unidade V

Condutividade elétrica em soluções iônicas

Aula 13

Condutividade, migração iônica e número de transporte

Objetivos

- Ao final dessa aula, você deverá ser capaz de:
- definir condutância, condutividade, condutividade molar e condutividade iônica limite
 - conceituar mobilidade iônica e número de transporte
 - descrever a corrente elétrica em soluções iônicas
 - discutir os fatores que afetam a condutividade
 - descrever os efeitos de relaxação e eletroforese
 - efetuar cálculos envolvendo condutividade

Corrente elétrica em soluções iônicas

Os condutores de corrente elétrica são iônicos ou eletrônicos. Nos condutores eletrônicos metálicos a corrente elétrica é transportada pelos elétrons que se deslocam entre as camadas de valências dos átomos. A aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos inertes imersos em uma solução iônica promove o deslocamento dos íons da solução. Nestas condições, a corrente elétrica é transportada por íons positivos e negativos. Esses íons, ao contrário dos elétrons, têm massa considerável e então, a passagem de corrente elétrica é acompanhada por transporte significativo de matéria.

Devido às diferenças entre os íons presentes na solução, por exemplo carga, massa e raio hidrodinâmico, eles não transportam frações iguais de corrente.

Condutância e condutividade

A resistência elétrica (R) é uma característica da solução e informa quantitativamente como a solução conduz uma corrente elétrica. A resistência elétrica de uma amostra homogênea e de seção constante é proporcional ao seu comprimento, ℓ , e inversamente proporcional a área da sua seção reta, A :

$$R = \rho \frac{\ell}{A} \quad (13. 1)$$

o fator de proporcionalidade, ρ , é chamado resistividade e depende da natureza da amostra.

No estudo das soluções é comum o uso da condutância (G) e da condutividade (κ) em vez de resistência elétrica e resistividade respectivamente. Essas quantidades são definidas por:

$$G = \frac{1}{R} \quad (13. 2)$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (13. 3)$$

Logo,

$$\kappa = \frac{\ell}{AR} \quad (13.4)$$

Como a unidade de resistência é ohm, Ω , a condutância é expressa em Ω^{-1} . No SI, a unidade de condutância é denominada siemens, S, ($S \equiv \Omega^{-1}$). Assim, a resistividade é expressa em $\Omega \cdot m$ e a condutividade em $S \cdot m^{-1}$.

Condutividade molar

Tabela 13.1: Condutividade em $S \cdot m^{-1}$ [1]

Concentração / mol L ⁻¹	KCl	HCl	CH ₃ COOH
0,0010	$1,57 \times 10^{-6}$	$4,22 \times 10^{-6}$	$4,90 \times 10^{-7}$
0,010	$1,41 \times 10^{-5}$	$4,12 \times 10^{-5}$	$1,70 \times 10^{-6}$
0,10	$1,29 \times 10^{-4}$	$3,91 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-6}$

Como ilustrado na tabela 13.1, a condutividade (κ) de uma solução depende do número de íons presentes, ela será tanto maior quanto maiores forem as concentrações de íons. É então comum utilizar a condutividade molar (Λ_m) de uma solução que é definida como:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{C} \quad (13.5)$$

onde C é a concentração do eletrólito, expressa em mol.L⁻¹. Assim a condutância molar é expressa em $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, como ilustrado na tabela 13.2. (Lembre que $1m^3 = 1000 L$)

Tabela 13.2: Condutividades molares em $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

Concentração / mol L ⁻¹	KCl	HCl	CH ₃ COOH
0,0010	$1,57 \times 10^{-6}$		$4,90 \times 10^{-7}$
0,010	$1,41 \times 10^{-6}$	$4,12 \times 10^{-6}$	
0,10	$1,29 \times 10^{-6}$	$3,91 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-8}$

Atividade 13.1

1. Observe a tabela 13.1 e compare os valores de condutividade dos três eletrólitos, quando a concentração for 0,010 mol L⁻¹. Tente justificar as diferenças entre esses valores.
2. As condutividades molares na tabela 13.2, foram obtidas a partir da tabela 13.1. a) Complete os dados faltantes. B) O que você esperaria obter se a condutividade de uma solução dependesse apenas do número de íons presentes?
3. Trace o gráfico das condutividades molares em função da concentração para os três eletrólitos.

A partir da tabela 13.2, podemos observar que a condutividade molar varia com a concentração do eletrólito, isto é a condutividade da solução não é exatamente proporcional ao número de íons presentes na solução. Este comportamento está relacionado com a não proporcionalidade do número de

íons com a concentração do eletrólito e com a existência de interação entre eles como estudado na aula 9.

Existem dos tipos de eletrólitos: o eletrólito forte, que corresponde a uma substância completamente ionizada em solução, caso de KCl e HCl, e o eletrólito fraco, caso do CH_3COOH , que corresponde a uma substância parcialmente ionizada em solução.

Os experimentos de medida de condutividade realizados por Friedrich Kohlraush no século XIX mostraram que, para **eletrólitos fortes**, a condutância molar varia da seguinte forma:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - b\sqrt{C} \quad (13.6)$$

na qual Λ_m^0 representa a condutividade molar da solução infinitamente diluída e b é uma constante de proporcionalidade dependente da temperatura. Esta relação é chamada de **Lei de Kohlraush**.

A condutividade molar dos **eletrólitos fracos** depende do grau de ionização, α , do eletrólito e decresce rapidamente com o aumento da concentração:

$$\Lambda_m = \alpha\Lambda_m^0 \quad (13.7)$$

Kohlrausch mostrou de forma empírica que a condutividade molar da solução infinitamente diluída, Λ_m^0 , é constituída pela soma das contribuições de cada íon individualmente:

$$\Lambda_m^0 = \nu_+\lambda_+^0 + \nu_-\lambda_-^0 \quad (13.8)$$

onde λ_+ e λ_- são as condutividades limites dos cátions e ânions, respectivamente ν_+ e ν_- os números de cátions e ânions por fórmula unitária do eletrólito.

Efetivamente, nas soluções infinitamente diluídas, os eletrólitos são completamente dissociados e as interações entre os íons pode ser considerada nula. A tabela 13.3 representa algumas condutividades iônicas limite, $\lambda^0 / (\text{mS m}^2 \text{mol}^{-1})$ em água a 298 K.

Tabela 13.3: Condutividades iônicas limites, $\lambda^0 / (\text{mS m}^2 \text{mol}^{-1})$, em água a 298 K. [1]

Cátions	λ_+^0	Ânions	λ_-^0
H^+	34,96	OH^-	19,91
Li^+	3,87	CH_3COO^-	4,09
Na^+	5,01	NO_3^-	7,15
Ag^+	6,19	Cl^-	7,63
K^+	7,35	I^-	7,68
Zn^{2+}	10,56	Br^-	7,84
Mg^{2+}	10,62	SO_4^{2-}	16,00
Ba^{2+}	12,72	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	44,2

A partir da tabela 13.3, podemos observar alguns aspectos importantes:

- ✓ os íons H^+ e OH^- apresentam condutividades iônicas limites acima daqueles dos demais íons contendo carga unitária;
- ✓ íons com cargas com o mesmo valor, em módulo, apresentam λ^0 da mesma ordem de grandeza.

De fato, o transporte de cargas através das soluções é resultado do movimento dos íons, da velocidade de migração e da velocidade de transporte

de carga. Deve-se esperar que o aumento da viscosidade do meio e o aumento do tamanho do íon confirmem uma menor condutividade à solução. Entretanto, quanto ao tamanho do íon não se deve considerar o raio iônico, mas sim o raio hidrodinâmico, ou raio de Stokes, que corresponde ao raio efetivo do íon em solução levando em conta que em solução os íons são solvatados por moléculas de solvente. Íons menores geram ao redor de si um campo elétrico mais intenso que íons grandes. Dessa forma, íons pequenos são efetivamente mais solvatados por moléculas de solvente. Assim, enquanto se movimentam, íons menores arrastam muitas moléculas de solvente, o que lhes confere um maior raio efetivo e uma menor velocidade de migração. Há, porém íons que se comportam de forma peculiar. O próton, H^+ , um íon muito pequeno, apresenta condutância molar bastante elevada. O modelo proposto sugere que a carga não é transportada via migração dos íons, mas sim através da transferência de prótons da ligação de hidrogênio entre moléculas vizinhas. O mesmo modelo pode explicar a elevada condutividade molar do íon hidroxila.

Atividade 13.2

Calcular as condutividades iônicas limite, λ^0 , dos íons: Cl^- , K^+ , Li^+ , Ag^+ , NO_3^- e a condutividade molar de uma solução infinitamente diluída de $AgNO_3$, Λ_m^0 .

Dados:

$$\begin{aligned} \lambda^0(H_3O^+) &= 350 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}; & \lambda^0(HCl) &= 426 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}; \\ \Lambda^0(KCl) &= 150 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}; & \Lambda^0(LiCl) &= 116 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}; \\ \Lambda^0(AgCl) &= 127 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}; & \Lambda^0(KNO_3) &= 145 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}; \end{aligned}$$

Resposta:

$$\begin{aligned} \lambda^0(Cl^-) &= 76 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}; & \lambda^0(K^+) &= 74 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}; \\ \lambda^0(Li^+) &= 40 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}; & \lambda^0(Ag^+) &= 51 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}; \\ \lambda^0(NO_3^-) &= 71 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}; & \Lambda^0(AgNO_3) &= 122 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}; \end{aligned}$$

Aspectos práticos das medidas de condutividade molar

Para medir a condutividade molar de uma solução é empregada uma célula de condutividade, figura 13.1, constituída por dois eletrodos recobertos com negro de platina de área A conhecida. Os eletrodos são fixos e afastados de uma distância ℓ . A condutividade é determinada a partir da aplicação de uma corrente alternada entre os dois eletrodos mergulhados na solução e medindo o potencial resultante. Durante a medida, os cátions migram em direção ao eletrodo negativo e os ânions em direção ao eletrodo positivo. A solução se comporta como um condutor elétrico e é possível determinar sua resistência elétrica R .

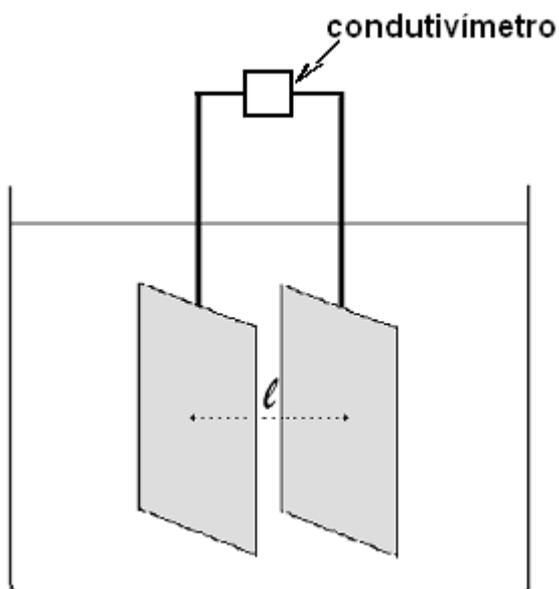


Figura 13.1: Esquema de uma célula de condutividade

A razão $\frac{\ell}{A}$ é chamada de constante da célula, K , e vem estipulada pelo fabricante. A condutividade é então determinada a partir da relação:

$$\sigma = \frac{K}{R} \quad (13.9)$$

Condutividade do solvente

Num experimento, o valor de σ obtido corresponde à soma das condutividades do eletrólito e do solvente. Para excluir o efeito produzido pelos íons do solvente, a condutividade do mesmo deverá ser subtraída da condutividade medida.

Exercício resolvido 13.1:

Uma célula de condutividade foi mergulhada em três soluções aquosas: HCl $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, H_2SO_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e as resistências elétricas medidas foram 1174Ω , 580Ω e 3970Ω respectivamente. Determinar:

- a constante da célula, K ;
- as condutividades, κ , e condutividade molares, Λ_m , das soluções de HCl e H_2SO_4 ;
- a condutividade molar de uma solução infinitamente diluída de Na_2SO_4 ;
- a resistência elétrica da célula mergulhada numa solução de Na_2SO_4 $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$.

Dados: $\Lambda_m^0(\text{NaCl}) = 126 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. As soluções são suficientemente diluída: $\Lambda_m^0 \sim \Lambda_m$

Resolução:

- NaCl é completamente dissociado em solução e o grau de ionização, $\alpha = 1$. Como $\Lambda_m^0 \sim \Lambda_m$

temos a condutividade $\kappa_{(\text{NaCl})} \sim \Lambda_m^0 C = 126 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^{-1}$

A constante da célula $K = \kappa R = 50,0 \text{ m}^{-1}$

- $\kappa_{\text{HCl}} = 426 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^{-1}$ $\kappa_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 862 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^{-1}$
 $\Lambda_{m, \text{HCl}} = 426 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Lambda_{m, \text{H}_2\text{SO}_4} = 862 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

-

$$\Lambda^0 = \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-)$$

$$\frac{1}{2} \Lambda^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) + \frac{1}{2} \lambda^0(\text{SO}_4^{2-})$$

$$\frac{1}{2} \lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = \lambda^0(\text{Cl}^-) + \frac{1}{2} \lambda^0(\text{H}_2\text{SO}_4) - \Lambda^0(\text{HCl})$$

$$\frac{1}{2} \lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = \lambda^0(\text{Cl}^-) + \frac{1}{2} \Lambda^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) - \Lambda^0(\text{NaCl})$$

$$\frac{1}{2} \Lambda^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \Lambda^0(\text{H}_2\text{SO}_4) - \Lambda^0(\text{HCl}) + \Lambda^0(\text{NaCl}) = 131 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

- $R = \frac{K}{\kappa} = 954 \Omega$

A condutividade e as interações interiônicas

A condutividade de uma solução depende das velocidades de migração de seus íons. Mas essas velocidades são nitidamente afetadas pela presença das moléculas de solvente e dos demais íons. Por isso, a seguir, iremos discutir dois efeitos, relaxação e eletroforese, dessas interações na condutividade das soluções.

A relaxação pode ser, em parte, explicada a partir da teoria de Debye-Hückel para soluções diluídas (aula 9). Segundo essa teoria, em uma solução iônica, cada íon é circundado por íons de carga oposta. Como a força em um íon devida aos demais íons é de natureza elétrica, cada íon é aprisionado em uma atmosfera iônica de carga oposta, cuja densidade diminui com o aumento da distância em relação ao íon central. Na ausência de um campo elétrico aplicado, a atmosfera iônica pode ser considerada esfericamente simétrica. Com a aplicação do campo elétrico, o íon central tende a escapar da atmosfera de carga oposta ao movimentar-se. Os íons que formam a atmosfera iônica não se ajustam imediatamente em torno do íon central em movimento. O efeito deste fenômeno é deslocar o centro de carga da atmosfera para trás do íon central, ou seja, a atmosfera é deformada e o centro de cargas positivas deixa de coincidir com o das cargas negativas, figura 13.2. Com isso, a força resultante, exercida pela força iônica, sobre o íon central deixa de ser nula para ser uma força oposta ao movimento desse íon, diminuindo a sua velocidade e, por conseqüência, diminuindo a condutividade da solução.

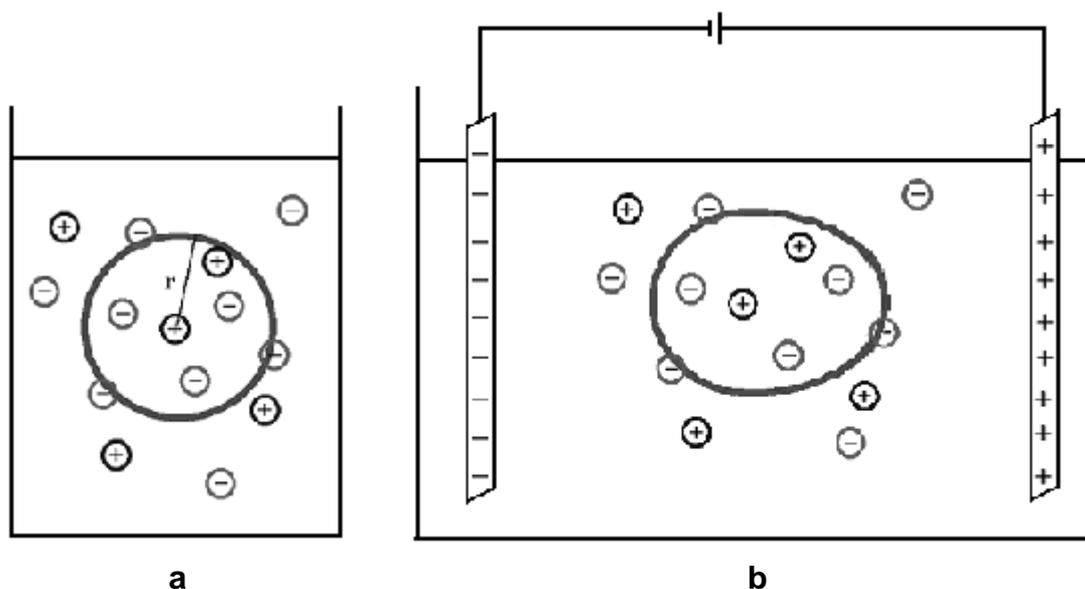


Figura 13.2 – Esquema da atmosfera iônica da atmosfera iônica a) na ausência de campo elétrico, b) na presença de um campo elétrico

O efeito eletroforético é devido ao atrito que o íon sofre ao se movimentar em um meio viscoso. A atmosfera iônica intensifica esse atrito, já que se desloca em sentido oposto ao do íon central. Esse efeito diminui, então, a mobilidade dos íons, o que confere à solução uma menor condutividade. A teoria de Debye-Hückel-Onsager para soluções, ao considerar os efeitos eletroforético e de relaxação, permite relacionar a condutividade e a

concentração. Com esta teoria, e no caso de eletrólitos univalentes, a expressão da condutância molar é:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - (A + B \Lambda_m^0) C^{1/2} \quad (13. 10)$$

Essa relação, mais conhecida como a equação de Debye-Hückel-Onsager, é principalmente verificada para soluções infinitamente diluídas, onde A e B constantes que só dependem da natureza do solvente e da temperatura. Alguns valores de A e B são representados na tabela 13.4.

Tabela 13.4: Constantes A e B da equação de Osanger para alguns solventes na temperatura de 298 K.^[1]

Solvente	A/(mS m ² mol ⁻¹ /(mol L ⁻¹) ^{1/2})	B/(mol L ⁻¹) ^{-1/2}
Água	6,020	0,229
Acetona	3,280	1,630
Metanol	15,610	0,923
Etanol	8,970	1,330

Migração iônica

O movimento dos íons em soluções é sempre aleatório, porém, sob influência de um campo elétrico, E, os íons migram através da solução devido a uma componente orientada do movimento. Os cátions são acelerados em direção ao eletrodo negativo enquanto que os ânions movem-se em direção ao eletrodo positivo, figura 13.3.

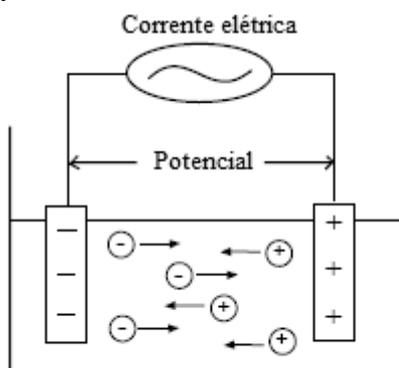


Figura 13.3 : Migração iônica, representação do deslocamento médio dos íons sob influência de uma campo elétrico, E.

Durante o movimento , os íons sofrem a ação de duas forças:

- ✓ a força elétrica, f , devido ao campo aplicado, orientada no sentido do movimento, de expressão:

$$f = z_i e E \quad (13. 11)$$

na qual cada íon i é considerado com uma esfera possuindo uma carga $z_i e$;

- ✓ uma força de atrito, f_{ops} , devido a viscosidade do meio, orientada no sentido oposto ao deslocamento do íon, de expressão:

$$f_{ops} = 6\pi\eta r_i v_i \quad (13. 12)$$

onde η é o coeficiente de viscosidade da solução, r_i o raio do íon i e v_i a velocidade de migração do íon i .

A força de atrito é proporcional a velocidade do íon. Assim, devido à força de atrito crescente, a aceleração do íon diminui até tornar-se nula. Nesse momento as duas forças opostas têm módulos iguais e a velocidade do íon é constante a partir desse momento.

O balanço das duas forças leva à definição da mobilidade iônica expressa pela relação:

$$u_i = \frac{v_i}{E} = \frac{z_i e}{6\pi\eta r_i} \quad (13.13)$$

A ordem de grandeza das mobilidades dos íons é $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ e das velocidades é 10^{-6} m s^{-1} .

A condutividade molar do íon, λ_i , está relacionada com a mobilidade pela expressão:

$$\lambda_i = z_i F u_i \quad (13.14)$$

na qual F é a constante de Faraday. A equação (13.13) se torna então:

$$\lambda_i = \frac{F z_i^2 e}{6\pi\eta r_i} \quad (13.15)$$

e a equação (13.8) leva à expressão:

$$\Lambda_m^0 = \frac{F e}{6\pi\eta} \left(\frac{v_+ z_+^2}{r_+} + \frac{v_- z_-^2}{r_-} \right) \quad (13.16)$$

As equações (13.15) e (13.16) são válidas para um grande número de íons ou pares iônicos, mas existe discrepância entre os valores calculados e os valores experimentais quando os íons são pequenos.

Para explicar, em parte, este comportamento, pode-se empregar os recursos da teoria de atração interiônica de Debye-Hückel-Onsager para soluções iônicas diluídas, baseada na teoria de Debye-Hückel.

Número de transporte

O número de transporte de um íon corresponde à fração da corrente total transportada por este íon. Por exemplo, no caso de uma solução contendo apenas dois tipos de íons, os números de transporte do cátion (t_+) e do ânion (t_-) são dadas por :

$$t_+ = \frac{I_+}{I} \quad (13.17)$$

$$t_- = \frac{I_-}{I} \quad (13.18)$$

onde I_+ e I_- são as correntes aniônica e catiônica, respectivamente, e I a corrente total que atravessa a solução.

Como $I = I_+ + I_-$, temos

$$t_+ + t_- = 1 \quad (13.19)$$

Para soluções diluídas, os números de transporte são definidos como números de transporte limite, t_+^0 e t_-^0 . Eles estão relacionados com as mobilidades iônicas, u_+^0 e u_-^0 pelas expressões:

$$t_+^0 = \frac{u_+^0}{u_+^0 + u_-^0} \quad (13. 20)$$

$$t_+^0 = \frac{u_-^0}{u_+^0 + u_-^0} \quad (13. 21)$$

Considerando as relações (13.8) e (13.14), os números de transporte limite podem ser expressos em função das condutividades molares limites dos íons:

$$t_+^0 = \frac{\nu_+ \lambda_+^0}{\nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0} \quad (13. 22)$$

$$t_-^0 = \frac{\nu_- \lambda_-^0}{\nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0} \quad (13. 23)$$

Auto-avaliação

1. Empregando uma célula de condutividade de constante $K = 50,0 \text{ m}^{-1}$, a resistência medida numa solução de ácido acético, CH_3COOH , $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi 5080Ω . Determinar o grau de dissociação, α , e a constante de dissociação, K_a , do ácido acético na temperatura da medida.

Dados: Condutividades molares iônicas limites $\lambda^0 (\text{H}_3\text{O}^+) = 350 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\lambda^0 (\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 41 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$.