

Condutividade de Soluções Iônicas

Leandro Martínez
Instituto de Química - UNICAMP
4 de agosto de 2015
Atualizado em 18 de outubro de 2017

A condutividade de soluções iônicas tem importância prática e fundamental. Prática para o desenvolvimento de dispositivos eletro-eltrônicos, e fundamental no estudo das propriedades dos íons em solução.

Na figura vemos uma representação simplificada de uma célula eletrolítica. Uma diferença de potencial é aplicada em um circuito que é fechado em algum ponto pela solução eletrolítica. Para todos os efeitos práticos, a solução eletrolítica tem condutividade bastante menor que os outros componentes do circuito, de forma que a corrente circulante é determinada pelas propriedades da solução.

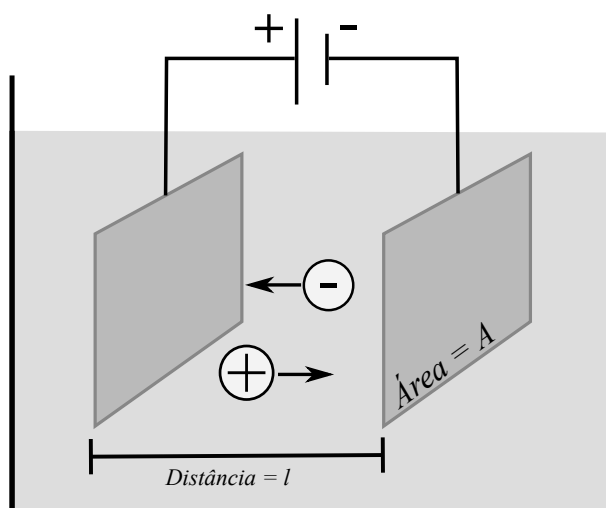
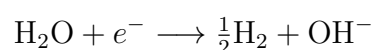
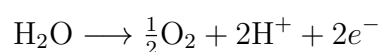


Figura 1: Representação simplificada de uma célula eletrolítica.

Nos eletrodos positivo e negativo temos, respectivamente, reações de oxidação e redução. Em soluções aquosas de sais, geralmente as reações são as da hidrólise da água,



A formação de íons de carga positiva nas vizinhanças do eletrodo positivo, e de íons de carga negativa nas vizinhanças do eletrodo negativo, rapidamente neutraliza o potencial aplicado. Enquanto não há difusão de íons de carga oposta aos gerados para neutralizar as cargas dos íons em formação, a reação fica impedida. Desta forma, a condutividade da reação depende da velocidade com que os íons da solução se aproximam dos eletrodos e neutralizam as cargas

emergentes. Por esta razão, soluções de eletrólitos, que possuem grandes concentrações de íons, conduzem corrente efetivamente.

O estudo da condutividade da solução responde à pergunta: Dada a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos, qual a corrente que emerge na solução? Esta corrente depende das características da célula eletrolítica, da natureza do solvente, da concentração da solução e da natureza dos íons da solução.

Definição de condutividade e geometria da célula

A resistência à passagem de corrente de um condutor de placas paralelas pode ser escrita como

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

onde R é a resistência à passagem de corrente, l a distância entre as placas, A a área das placas, e ρ a *resistividade*, que depende das propriedades do material condutor, no caso, da solução. A unidade de resistência é Ω , Ohm (Volt/Ampère).

A condutância, K , é definida como o inverso da resistência, $1/R$, e sua unidade é chamada de Siemens, S, com $S \equiv \Omega^{-1}$. A *condutividade*, κ (leia-se *Capa*), é definida como o inverso da resistividade,

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

de forma que pela definição de resistividade, temos

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

e sua unidade é, então, $S \text{ cm}^{-1}$, ou seja, a condutividade é a quantidade de corrente, em Ampères, que passa pelo condutor quando diferença de potencial de 1 Volt é aplicada, e depende da geometria da célula eletrolítica, de acordo com a relação l/A (verifique o sentido das unidades). A condutância é uma propriedade da medida, e depende do aparelho de medida, enquanto que a condutividade é uma propriedade apenas do objeto, ou solução, na qual se faz a medida.

Na prática, as células eletrolíticas raramente são geometricamente simples a ponto de que o parâmetro geométrico l/A possa ser determinado diretamente. Em particular, a superfície, A , do eletrodo, depende de sua rugosidade em nível microscópico, que geralmente não pode ser determinada. Desta forma, a dependência com a geometria da célula é determinada empiricamente. Ou seja, conhecida a condutividade de uma solução de referência, κ' , a dependência da condutividade da célula com a geometria é representada por um único parâmetro, γ , que é obtido pela medida da resistência à passagem de corrente da solução de referência, R' , por

$$\gamma = R' \kappa'$$

de forma que a condutividade de outras soluções pode ser determinada usando

$$\kappa = \frac{\gamma}{R}$$

É muito comum que o aparelho de medida reporte diretamente a condutância. Nesse caso, determina-se a constante geométrica da célula através da medida da condutância de uma solução de condutividade conhecida, usando

$$\gamma = \frac{\kappa_{ref}}{K_{ref}}$$

onde κ_{ref} é a condutividade, conhecida, da solução, e K_{ref} é a condutância efetivamente medida. Em seguida, todas as medidas de condutância devem ser convertidas em condutividade usando esse parâmetro geométrico.

Condutividade e concentração

A condutividade de uma solução eletrolítica depende, naturalmente, da concentração da solução. Uma solução que não tenha nenhum íon não conduz eletricidade. A água pura tem íons, portanto tem uma certa condutividade, que é pequena. Quando eletrólitos são adicionados, a condutividade naturalmente aumenta. A condutividade não aumenta sempre na mesma proporção da concentração devido às interações entre íons na solução. Por exemplo, o fluxo de íons de carga positiva na direção do eletrodo negativo tende a aumentar a concentração de íons próximos ao eletrodo. Este aumento repele os próprios íons, diminuindo o fluxo, portanto a corrente.

A dependência da condutividade com a concentração, portanto, geralmente tem um perfil semelhante ao apresentado na Figura 2.

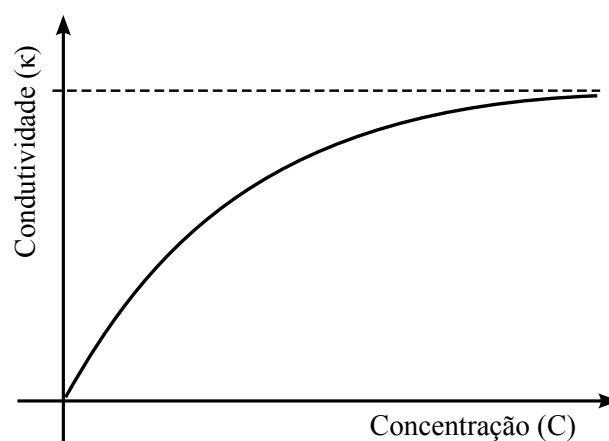


Figura 2: Perfil típico da condutividade em função da concentração.

Do ponto de vista fundamental, mais interessante que a condutividade da solução, é a condutividade por unidade de concentração. Isto é, a condutividade por íon na solução. Esta

condutividade, por unidade de concentração do eletrólito, é dependente da capacidade dos íons, em cada solução, de se mover em direção aos eletrodos, que é uma propriedade físico-química bastante interessante, dependente das interações dos íons entre si, e das interações com o solvente. Definimos, então, a condutividade molar Λ_m , como

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{C}$$

e podemos refazer a dependência da condutividade *molar* com a concentração. Em concentrações muito baixas, os íons não interagem entre si, e a condutividade é dependente da velocidade com que eles são arrastados no solvente pela diferença de potencial. Em concentrações maiores, as interações entre íons dificultam o arraste, e a condutividade molar diminui. O perfil de Λ_m em função da concentração se torna semelhante ao da Figura 3.

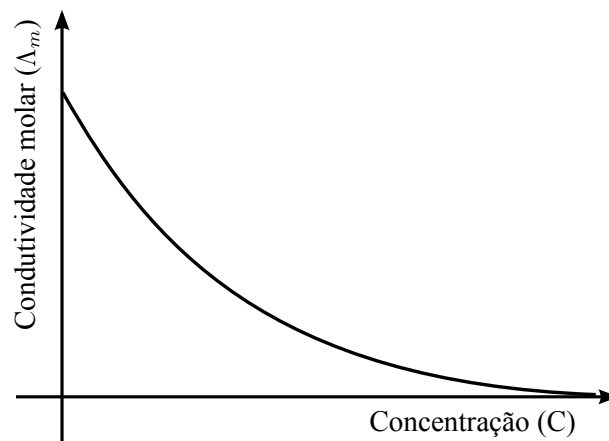


Figura 3: Perfil típico da condutividade molar em função da concentração.

O perfil da condutividade molar em função da concentração pode ser representado de maneira razoável por uma equação da forma

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - kc^{1/2}$$

onde k é uma constante e Λ_m° é a *condutividade molar em diluição infinita*, isto é a condutividade molar quando a concentração é virtualmente nula. É importante não confundir, naturalmente a *condutividade* é pequena para soluções de concentração eletrolítica muito pequena, mas a *condutividade por íon* pode, ainda assim, ser alta. De fato, ela é máxima. Geralmente, são feitas medidas de condutividade em diferentes concentrações, e a condutividade molar em diluição infinita é obtida por extrapolação.

No nosso experimento, por outro lado, tentaremos fazer medidas em condições de diluição extrema, nas quais a condutividade é muito próxima à condutividade molar em diluição infinita. Neste caso, espera-se que a condutividade aumente linearmente com a concentração, e Λ_m° é diretamente a constante de proporcionalidade. Naturalmente, este procedimento só é válido

se as concentrações forem suficientemente baixas como para que as interações entre íons sejam desprezíveis.

A condutividade molar em diluição infinita Λ_m° é o parâmetro que mais nos interessa, porque dele podemos deduzir qual é a mobilidade de cada tipo de íon em um determinado solvente.

Como para Λ_m° a diluição é infinita, os íons estão infinitamente longe uns dos outros. Portanto, a condutividade da solução pode ser decomposta na condutividade de cada íon separadamente. Definimos λ^+ e λ^- como as *condutividades iônicas limite, por mol de eletrólito* dos cátions e ânions da solução. Λ_m° pode ser escrita como

$$\Lambda_m^\circ = \nu^+ \lambda^+ + \nu^- \lambda^-$$

onde ν^+ e ν^- são os coeficientes estequiométricos dos íons no eletrólito (por exemplo, em MgCl_2 , $\nu^+ = 1$ e $\nu^- = 2$).

A condutividade iônica limite dos íons é independente do eletrólito de origem, já que não há interação entre os íons na solução infinitamente diluída. Ou seja, um íon Mg^{2+} tem uma condutividade iônica limite característica, independentemente de ser originado da dissociação do cloreto, sulfato, ou brometo de Magnésio. Estas condutividades iônicas dependem da mobilidade dos íons no solvente específico em que se encontram, e são muito interessantes para entender a difusão dos íons em solução e suas interações com o solvente. Íons de maior mobilidade apresentam condutividades iônicas limite maiores, e íons de menor mobilidade, menores. Por exemplo, o íon Sódio tem condutividade iônica limite de $50,1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, enquanto que o íon Potássio tem condutividade maior, de $73,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (Atkins, 1994), porque como é um íon de maior tamanho tem interações mais fracas com a água, sendo mais facilmente arrastado através do solvente.

Para determinar condutividades iônicas limites, é necessário determinar condutividades molares limites de sais que compartilham os mesmos íons. Isto é, sabendo que as condutividades molares limites são somas das contribuições iônicas, o conhecimento de Λ_m^0 para quatro sais diferentes (por exemplo: NaCl, NaBr, KCl e KBr) que compartilham 4 íons diferentes, permite determinar a condutividade iônica de cada um dos íons separadamente, pela resolução do sistema:

$$\Lambda_m^\circ(\text{NaCl}) = \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)$$

$$\Lambda_m^\circ(\text{NaBr}) = \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Br}^-)$$

$$\Lambda_m^\circ(\text{KCl}) = \lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)$$

$$\Lambda_m^\circ(\text{KBr}) = \lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{Br}^-)$$

Este sistema pode ter infinitas soluções, uma solução, ou nenhuma solução. Geralmente, com dados experimentais, que são imperfeitos, o sistema não tem solução exata (um conjunto de condutividades iônicas limite que satisfaça as quatro equações simultaneamente). Neste caso,

vamos encontrar um conjunto de condutividades iônicas limite que sejam consistentes com um valor conhecido. Encontre na literatura o valor da condutividade molar do íon hidrônio, calcule a partir dos seus dados a do íon cloreto, e use este último valor para determinar todas as outras, de acordo com as equações acima.

Mobilidade Iônica

Imagine que escolhemos uma concentração de íons finita, mas bastante pequena. A corrente no circuito depende do número de íons que se aproxima dos eletrodos, por unidade de tempo. Se o eletrodo tem área A , como na Figura 1, e os íons tem uma velocidade média v , todos os íons que estão a uma distância d menor que $v\Delta t$ vão atingir o eletrodo no intervalo de tempo Δt , como ilustrado na Figura 4.

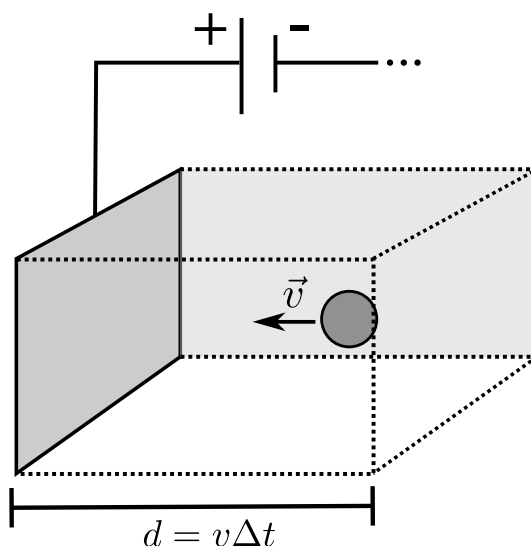


Figura 4: Um íon em um volume dentro do qual, arrastado, atingirá a superfície do eletrodo.

O número de íons que atinge o eletrodo nesse intervalo de tempo é, portanto, $N = CAv\Delta t$, onde A é a área do eletrodo, e C a concentração. A corrente suportada por este fluxo de íons é $Nq/\Delta t$, onde q é a carga do íon. Ou seja, $i = CAvq$. A condutância, corrente por unidade de voltagem aplicada, é então $K = CAvq/\Delta V$, e a condutividade, que leva em conta a geometria da célula, é $\kappa = K\gamma = CAvq\gamma/\Delta V$ (ver primeira parte do texto). Disto, segue que a velocidade do íon pode ser calculada por

$$v = \frac{\kappa\Delta V}{CAq\gamma}$$

Note que, se assumirmos uma cela eletrolítica geometricamente simples, e usarmos $\gamma = l/A$ e $\Lambda_m = \kappa/C$ temos

$$v = \frac{1}{q} \frac{\Delta V}{l} \Lambda_m$$

e $\Delta V/l$ é o campo elétrico, portanto,

$$v = \frac{E}{q} \Lambda_m$$

Em particular, o resultado é interessante no limite de baixas concentrações, no qual os íons se movem de forma independente. Nestas condições, cada tipo de íon se move com velocidade $v = (E/q)\lambda$, onde λ é a condutividade iônica limite do íon. Usando este resultado, é possível conhecer a ordem de grandeza da velocidade dos íons em uma solução, quando sujeitos a uma diferença de potencial. Por exemplo, suponha que o potencial de uma pilha comum (1.5V) é usado para gerar um campo elétrico entre duas placas separadas por uma distância de 1 cm na solução. Para um íon de sódio, por exemplo, a condutividade iônica limite é $50,1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Com velocidade os íons de sódio migram sujeitos a esse potencial?

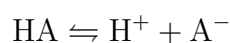
Por fim, velocidade relativa de dois íons pode ser calculada simplesmente pela relação entre suas condutividades iônicas limite,

$$\frac{v_i}{v_j} = \frac{q_j \lambda_i}{q_i \lambda_j}$$

Para qualquer concentração real, este resultado é complicado pelo fato de que a condutividade observada é uma combinação das condutividades dos dois tipos de íon em solução. No entanto, em diluição infinita, como vimos, os íons são independentes, de forma que as velocidades relativas podem ser efetivamente calculadas usando a relação entre as condutividades iônicas limite de cada íon. Calcule velocidades relativas, e procure racionalizar as diferentes velocidades dos íons em solução.

Eletrólitos Fracos

Quando a condutividade é medida para eletrólitos fracos, o grau de dissociação é determinante. Um eletrólito fraco monoprotico participa de um equilíbrio de dissociação do tipo



Define-se o grau de dissociação por

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}$$

onde $[\text{HA}] + [\text{A}^-] = C_A$ é a concentração total do eletrólito. Usando a equação usual para a constante de equilíbrio de dissociação, K_d , é possível mostrar (mostre!) que

$$K_d = \frac{\alpha^2 C_A}{1 - \alpha}$$

O grau de dissociação diminui com o aumento da concentração. Em soluções muito diluídas, o eletrólito se dissocia completamente (Por que? Qual a explicação físico-química?).

A condutividade molar efetiva da solução depende, naturalmente, do grau de dissociação. Para eletrólitos fracos será

$$\Lambda_m = \alpha \Lambda'_m$$

onde Λ'_m é a condutividade de um eletrólito forte formado por íons iguais (o que, na prática, não existe, claro), na mesma concentração analítica C_A (mas totalmente dissociado).

Não sabemos qual seria a condutividade molar de um eletrólito forte formado por íons iguais ao do eletrólito fraco. O que sim sabemos, é que para soluções infinitamente diluídas, tanto uma como a outra convergem para a condutividade molar limite, Λ_m° . Em particular,

$$\lim_{C_A \rightarrow 0} \Lambda'_m = \Lambda_m^\circ$$

Substituímos então $\Lambda'_m = \Lambda_m^\circ$ em $\Lambda_m = \alpha \Lambda'_m$, conscientes de que esta é uma aproximação válida apenas para soluções diluídas, e reescrevemos a constante de equilíbrio de dissociação segundo

$$K_d = \frac{(\Lambda_m/\Lambda_m^\circ)^2 C_A}{1 - (\Lambda_m/\Lambda_m^\circ)}$$

Rearranjando, e multiplicando todos os termos por $1/\Lambda_m$, temos

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\circ} + \frac{\Lambda_m C_A}{(\Lambda_m^\circ)^2 K_d}$$

Esta equação, reforçando, é válida no limite de $C_A \rightarrow 0$, quando a aproximação $\Lambda'_m = \Lambda_m^\circ$ é válida. É conhecida como "Lei de Diluição de Ostwald". Esta equação permite a determinação de Λ_m° , como o limite quando $C_A \rightarrow 0$ da curva de $1/\Lambda_m$ em função de $\Lambda_m C_A$ (se a curva for aproximadamente linear para concentrações baixas, é fácil determinar esta interseção).

Uma vez determinada Λ_m° , e usando (como aproximação) $\alpha = \Lambda_m/\Lambda_m^\circ$, podemos obter a constante de dissociação, K_d , a partir de cada grau de dissociação estimado. Estas estimativas de K_d devem ser melhores à medida que a concentração diminui, dado que a aproximação usada para a determinação de α é melhor. Fazendo um gráfico das estimativas de K_d determinadas desta forma em função da concentração, é possível estimar o limite de K_d para concentrações infinitamente pequenas, que deve corresponder à melhor estimativa da constante de dissociação.

Fontes:

Este texto é um texto original, que pode ser encontrado em versões eventualmente corrigidas e atualizadas no site

<http://leandro.iqm.unicamp.br/leandro/shtml/didatico.shtml>

Naturalmente, textos de físico-química clássicos são as fontes originais de consulta dos conteúdos nos quais este texto se baseia. Em particular, as referências abaixo.

1. P. W. Atkins, Physical Chemistry, 5th Ed. Oxford University Press, Oxford, 1994.
2. R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross, Physical Chemistry, 2nd Ed. Oxford University Press, Oxford, 2000.