

Aula 10

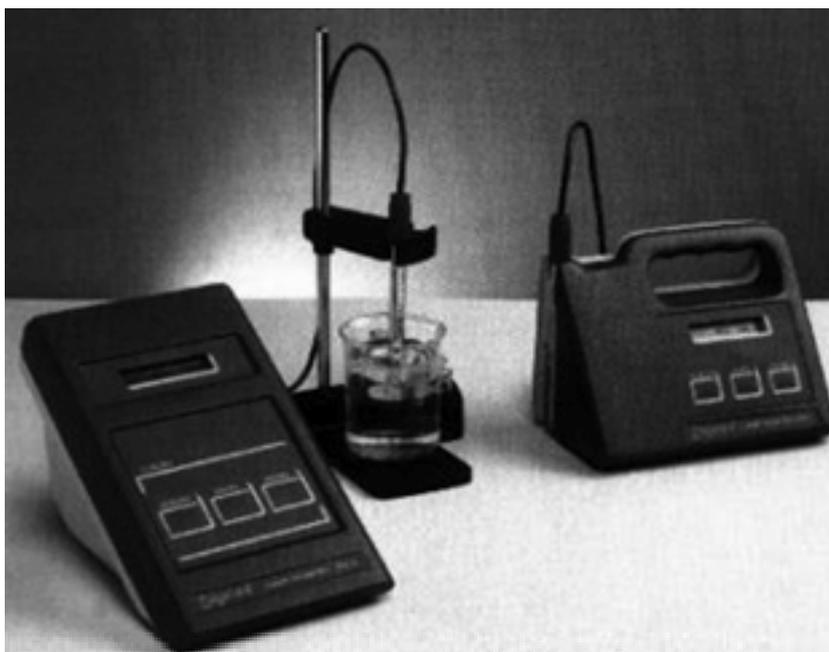
CONDUTIMETRIA

META

Medir a condutividade de diferentes eletrólitos determinar a condutividade molar limite dessas soluções.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
estudar a condutividade de eletrólitos fortes e fracos com o uso de um condutivímetro e a partir daí encontrar suas condutividades molares limites para entender a Lei de Kohlrausch.



(Fonte: <http://www.ufpa.br>).

INTRODUÇÃO

Neste experimento, assim como no anterior, vamos utilizar as propriedades da condutividade elétrica de soluções aquosas. Embora a água seja por si só um fraco condutor de eletricidade, a presença de espécies iônicas em solução aumenta a condutância da mesma consideravelmente. A condutância de um dado eletrólito depende da concentração dos íons e também da natureza dos íons presentes (através de suas cargas e mobilidades). Em especial vamos utilizar um método de análise de íons que se baseia na medida da condutividade elétrica de uma solução, conhecida como condutimetria.



(Fonte: <http://www.gettyimages.com>).

CONDUTIMETRIA

Vimos na aula anterior que quando aplicamos uma diferença de potencial entre dois eletrodos em soluções eletrolíticas, ocorre a mobilidade dos íons presentes em solução em direção aos eletrodos; levando em consideração as cargas dos íons e a polaridade dos eletrodos, possibilitando dessa forma, a geração de uma corrente elétrica pela solução.

Assim como em condutores metálicos, as soluções eletrolíticas obedecem a Lei de Ohm, ou seja, quando é aplicado uma diferença de potencial elétrico em um determinado corpo condutor o valor aplicado é proporcional a corrente elétrica que passa por esse corpo, sendo a constante de proporcionalidade conhecida como resistência do corpo, R .

$$i = \frac{E}{R} \quad (\text{Eq.1})$$

Sendo i a corrente elétrica e E a diferença de potencial. Podemos fazer um paralelo de um condutor metálico e nossa solução eletrolítica, neste caso, R seria a medida de resistência da solução. Como o próprio nome designa, R indica a resistência a passagem de corrente elétrica por esse corpo. O inverso de R é definido como *condutância*, G :

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

Ao contrário da resistência, nos indica a habilidade dessa solução de conduzir eletricidade. A unidade de resistência é Ohm, simbolizado pela letra grega maiúscula Ω . E condutância é expressa em Siemens, S, que é Ohms^{-1} (Ω^{-1}) ou mhos.

A resistividade ou condutância de um corpo homogêneo e uniforme é proporcional à sua seção, A , e inversamente proporcional ao seu comprimento l :

$$\frac{1}{G} = \frac{l}{\kappa A} \quad (\text{Eq.3})$$

Sendo κ a *condutividade* ou *condutividade específica*, é expressa em S cm^{-1} ou $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. No caso de uma célula eletrolítica, A seria a área dos eletrodos e l a distância entre eles. A condutividade é definida como o inverso da resistividade.

A grandeza (l/A) na Eq.3 designa-se *constante da célula* (k) e deve ser determinada por medição de uma solução de *condutividade* conhecida. Uma solução padrão para se calibrar é uma solução de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ KCl que possui condutividade igual a $0,002768 \text{ S cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Utilizando a Eq.2 e k , podemos substituir na Eq. 3:

$$\kappa = \frac{k}{R} \quad (\text{Eq.4})$$

A partir da Eq.4 vemos que com o valor da *constante da célula*, a *condutividade* da solução depende apenas de R .

E quando se estuda condutividade de várias soluções, chega-se a conclusão que esta é função da concentração dos íons presentes no eletrólito, o que torna necessário definir uma nova quantidade: *condutividade molar ou iônica*, Λ . Sendo c_i a concentração molar do íon.

$$\Lambda_i = \frac{\kappa}{c_i} \quad (\text{Eq.5})$$

Esta relação é bastante intuitiva, pois quanto mais íons estiverem na solução, maior corrente pode ser transportada por uma força promotora fixa, neste caso a diferença de potencial (E). Dessa forma, a condutividade é expressa em $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$, e valores típicos de condutividade estão na ordem de $10 \text{ mS m}^2 \text{mol}^{-1}$ (sendo $1 \text{ mS} = 10^{-3} \text{ S}$)

A condutividade molar de um eletrólito poderia ser independente da concentração se κ fosse proporcional a concentração do eletrólito. No entanto, na prática, a condutividade molar varia com a concentração. Uma

das razões para essa variação é que o número de íons em solução pode não ser proporcional a concentração do eletrólito. Por exemplo, a concentração de íons em uma solução de ácido fraco (Caso tenha dúvidas do que é um eletrólito forte ou fraco, releia a aula 6) depende da concentração em um modo complicado, dobrando a concentração do ácido não dobra o número de íons. Ademais, devido as fortes interações iônicas, a condutividade da solução não é exatamente proporcional ao número de íons presentes.

A dependência da condutividade molar pela concentração indica que existem duas classes de eletrólitos. A característica de um eletrólito forte é que a condutividade molar decresce lentamente com o aumento da concentração. A característica de um eletrólito fraco é que a condutividade molar decai a baixos valores com o aumento da concentração.

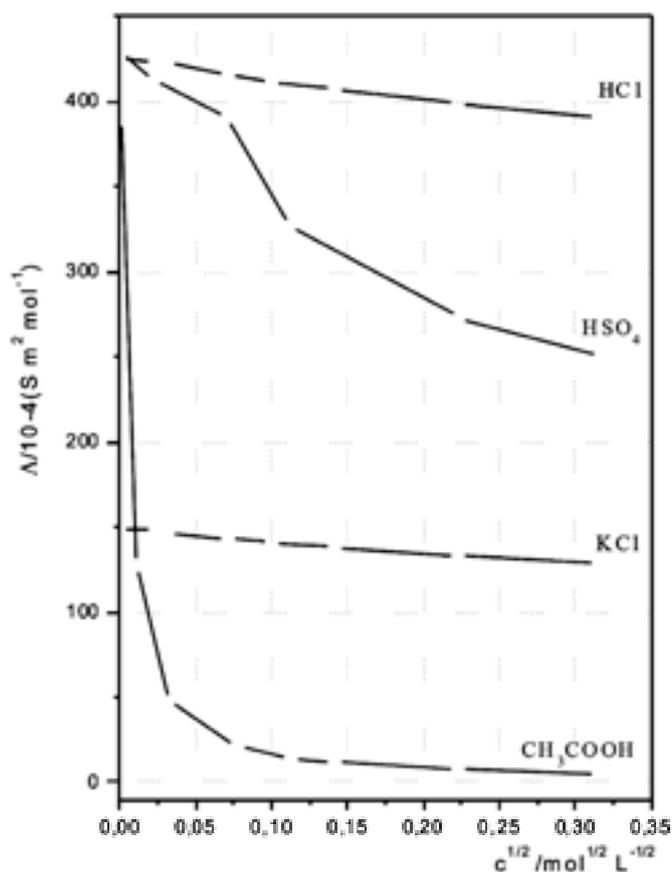


Figura 1: Dependência da concentração em função da condutividade molar de diferentes eletrólitos.

No caso de eletrólitos fortes, que são substâncias que virtualmente estão totalmente ionizadas em solução, a concentração do íons é proporcional a concentração do ácido forte adicionado. Numa série extensiva de experimentos durante o século dezanove, **Friederich Kohlrausch** mostrou que, em baixas concentrações, a condutividade molar de ácidos fortes varia linearmente com a raiz quadrada da concentração:

$$\Lambda_i = \Lambda_i^\circ - \beta c^{1/2} \quad (\text{Eq.6})$$

Esta relação é conhecida como Lei de Kohlrausch. A constante Λ_i° é o valor limite da condutividade molar para valores de concentração que se aproximam de zero, ou seja, quando os íons estão suficientemente longes uns dos outros a ponto de não interagirem. A constante β depende mais da estequiometria do eletrólito, ou seja, se o eletrólito é formado por MA, ou M₂A, etc., do que de sua identidade específica.

Usando a Eq.6 pode se encontrar experimentalmente para eletrólitos fortes, a condutividade molar infinita Λ_i° em medidas de condutância. Numa diluição infinita, os íons se movem independentemente sem a influência de outros íons, e então é possível expressar Λ_i° como a soma das condutâncias limite dos íons de modo separado:

$$\Lambda_i^\circ = \nu_+ \lambda_+^\circ - \nu_- \lambda_-^\circ \quad (\text{Eq.7})$$

Esta é conhecida como a *lei da migração independente de íons*. Sendo λ_+° a condutividade molar limite dos *cátions* e a condutividade limite dos *ânions* e ν_+ e ν_- o número de cátions ou ânions presentes na fórmula química do eletrólito, respectivamente. Por exemplo, para o Cloreto de Magnésio, MgCl₂, $\nu_+ = 1$ e $\nu_- = 2$. Que podemos representar como:

$$\Lambda_i^\circ[\text{MgCl}_2] = \lambda_+^\circ[\text{Mg}] + 2\lambda_-^\circ[\text{Cl}_2] \quad (\text{Eq.8})$$

Este resultado relativamente simples nos permite predizer a condutividade molar limite de qualquer eletrólito forte se conhecermos os valores das condutividades iônicas limites. Na tabela 1 estão alguns exemplos:

Tabela 1: Condutividade iônica limite em água a 298 K.

Cátion	λ_+° (mS m ² mol ⁻¹)	Ânion	λ_-° (mS m ² mol ⁻¹)
H ⁺	34,96	OH ⁻	19,91
Na ⁺	5,01	Cl ⁻	7,63
K ⁺	7,35	Br ⁻	7,81
Zn ⁺²	10,56	SO ₄ ⁻²	16,00



Friedrich Kohlrausch

Físico alemão (14 de outubro de 1840 – 17 de Janeiro de 1910), investigou as propriedades dos eletrólitos e contribuiu para a compreensão de suas propriedades. Sua pesquisa envolveu também investigações em elasticidade, termoelasticidade, condução térmica e também formas de medir de maneira precisa campo magnéticos e elétricos. É considerado um dos mais importantes físicos teóricos, e contribuiu imensamente nos trabalhos conseguintes de Carl Friedrich Gauss e Wilhelm Weber.

Note que H^+ e OH^- tem valores anormalmente elevados de condutividades iônicas. Isto acontece porque um mecanismo específico de condução pode atuar para estas duas espécies em água, uma vez que eles são constituintes da própria água (Lembrem-se da dissociação da água em H^+ e OH^-). No entanto, os outros íons são atraídos pelo campo elétrico e para se moverem tem que afastar de seu caminho as moléculas do solvente. Por outro lado, os íons H^+ e OH^- podem usar a própria estrutura do solvente (com o auxílio das ligações hidrogênio) para progredirem sem ter de afastar outras moléculas. Isso mostra que um hidrogênio, ao encontrar uma cadeia de moléculas de água interagindo por meio das ligações de hidrogênio, pode induzir uma reorganização das mesmas e efetivamente progredir na direção do campo elétrico induzido na célula eletroquímica, sem ter a necessidade de afastar de seu caminho as moléculas de água.



ATIVIDADES

Qual é a condutividade molar limite para o NaCl a 298 K dissolvido em água? A partir dos dados na tabela 1 é necessário apenas substituir na Eq.8: Então, para, Na^+ , $\lambda_{\pm}^{\infty} = 5,01 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$ e para Cl^- , $\lambda_{\pm}^{\infty} = 7,63 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

$$\Lambda_{\pm}^{\infty}[NaCl] = \lambda_{\pm}^{\infty}[Na] + \lambda_{\pm}^{\infty}[Cl]$$

Auto Teste: Qual a condutividade molar limite para o $ZnCl_2$ a 298 K diluído em água?

Resp: $25,82 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$

Diante do exposto, podemos então partir para a parte experimental para então, determinarmos as condutividades molares limite.

O QUE É UM CONDUTIVÍMETRO

Para realizar nosso experimento vamos utilizar um dispositivo capaz de medir a condutividade de soluções eletrolíticas, conhecido como condutivímetro. Um exemplo de condutivímetro de bancada é mostrado na Figura 3. O condutivímetro se utiliza de dois eletrodos de platina dispostos a certa distância e de área conhecida. Lembrem-se da

Eq.3, que nos diz que a condutividade é proporcional a distância entre os eletrodos e sua área.



Figura 3: Condutivímetro de bancada (Fonte:<http://www.indiamart.com>).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

MATERIAIS NECESSÁRIOS

- Condutivímetro
- Soluções de NaOH, HCl, KCl e CH_3COOH em diferentes concentrações como mostrado na Tabela 2:

Tabela 2: Concentração das soluções preparadas para realização das medidas de condutividade.

Solução	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Concentração (mol L ⁻¹)	10^{-5}	5×10^{-5}	1×10^{-4}	5×10^{-4}	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1

Prepare as soluções através de diluições sucessivas dos eletrólitos mais concentrados.

- Balões Volumétricos.
- Béquer
- Termômetro
- Pipetas

DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE MOLAR DOS ELETRÓLITOS

Primeiramente, antes de iniciar as medidas é necessário calibrar o condutímetro com a solução padrão de $0.02 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$. Não se esqueça de verificar em que unidade o aparelho está medindo: mS ou μS . (Lembre-se: $\mu\text{S} = 10^{-6} \text{ S}$) e que a temperatura das soluções devem estar a 25°C em todas as medidas de condutividade.

Inicialmente lave o eletrodo com água destilada várias vezes. As medidas devem ser efetuadas iniciando-se com as soluções mais diluídas. Antes de efetuar a leitura, enxaguar previamente a célula com a própria solução que será medida.

Para realizar o conjunto de medidas será necessário o condutímetro e eletrodo imersos na solução de estudo, ambos acoplados a um agitador magnético para que a solução esteja constantemente sob agitação. Veja Figura 4.

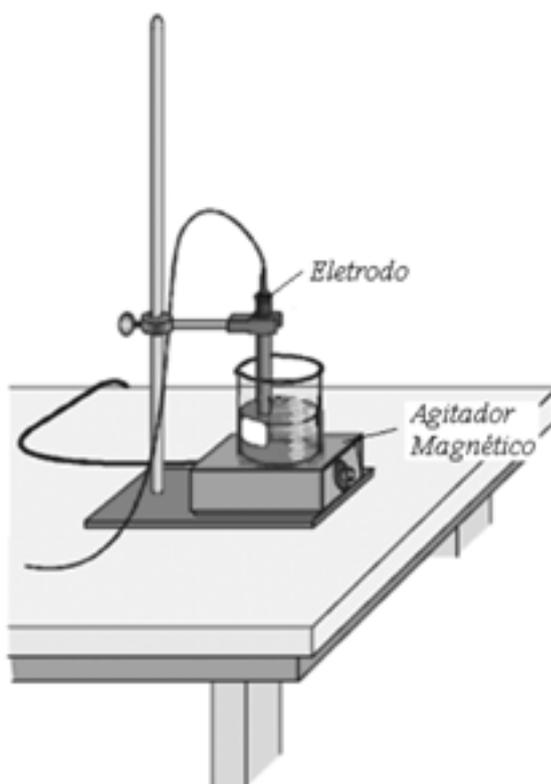


Figura 4: Esquema geral do conjunto de equipamentos necessários para medidas de condutividade.

Coloque a solução de estudo dentro do béquer e insira o eletrodo. Em seguida ligue o agitador com velocidade moderada durante todas as medidas. Aguarde alguns instantes para anotar a condutividade. Descarte

a solução em um recipiente adequada e repita esse procedimento para medir a condutividade do restante das soluções, sem se esquecer deve se iniciar com a solução mais diluída e enxaguando a célula e o eletrodo com a solução antes das medidas.

CÁLCULOS

Uma vez que a quantidade dados obtidos são relativamente grande, faz-se a necessidade de organizá-los em uma tabela.

Tabela 3: Valores de Condutividade molar para diferentes tipos de eletrólitos

Concentração (mol L ⁻¹)	c ^{1/2} (mol ^{1/2} L ^{-1/2})	Condutividade (mS m ² mol ⁻¹)			
		HCl	KCl	NaOH	CH ₃ COOH
0,1					
0,05					
0,01					
0,005					
0,001					
5 x 10 ⁻⁴					
1 x 10 ⁻⁴					
5 x 10 ⁻⁵					
1 x 10 ⁻⁵					

A partir da condutividade medida (condutividade específica) para cada concentração, calcule a condutância molar \ddot{E} . Coloque todos os dados na Tabela 2.

Conhecendo a Lei de Kohlrausch, trace gráficos de \ddot{E} em função da raiz quadrada da concentração $c^{1/2}$. Para isso use os espaços reservados no Apêndice C que se encontra ao final desta aula.

A partir dos gráficos encontre a condutividade molar limite Λ_i° para as diferentes soluções. Organize os dados na tabela abaixo e busque na literatura os valores já encontrados.

Tabela 4: Valores de Condutividade molar limite calculados experimentalmente e valores encontrados na literatura para diferentes eletrólitos.

Λ_i° (mS m ² mol ⁻¹)	Λ_i° (mS m ² mol ⁻¹)
<i>Experimental</i>	<i>Literatura</i>
HCl	
KCl	
NaOH	
CH ₃ COOH	



ATIVIDADES

1. A partir dos valores de condutividade molar limite encontrado, discuta a validade de seu experimento.
2. Discuta, conjuntamente o comportamento das curvas de condutividade pela raiz quadrada da concentração para cada eletrólito.
3. Discuta a lei de Kohlrausch para eletrólitos fortes e fracos.
4. Busque informações a respeito da Lei de Ostwald. O que ela prediz? Como ela teria utilidade para determinar a constante de dissociação de um ácido fraco.
5. Faça uma pesquisa sobre o condutímetro. Como é o eletrodo utilizado? De que material é feito?

CONCLUSÃO

Neste experimento vimos como fazer medidas de condutividade de soluções eletrolíticas com o auxílio de um condutímetro. A partir de diferentes eletrólitos em diferentes concentrações encontramos a condutividade para cada uma delas, o que nos possibilitou a representar graficamente o comportamento da condutividade de cada solução em função da sua concentração. Foi possível ver que eletrólitos fortes e fracos possuem comportamentos distintos, resultado da dissociação destes em água.



RESUMO

Começamos a aula discutindo as propriedades condutoras de uma solução eletrolítica e associando essas propriedades ao comportamento de um corpo condutor. Isso é possível devido a mobilidade dos íons em solução, o que nos possibilitou aplicar a Lei de Ohm. Considerando os íons de um ponto de vista mais geral pudemos derivar expressões que governam suas propriedades. Com isso chegamos a Lei de Kohlrausch que nos mostra como é o comportamento dos íons em solução através da relação entre sua condutividade e concentração, e assim calcular a condutividade molar limite de cada solução através de gráficos de condutividade em função da raiz quadrada da concentração.

REFERÊNCIAS

- PILLA, L. **Físico-Química I**. Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro Editora 1979.
- BALL, D. W. **Físico-Química**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6 ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química e Fundamentos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Editora 2003.
- VOGUEL, **Análise Química Quantitativa**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos. Editora 1992.