

Eletrólitos

Condução eletrolítica

- Condutividade ou condutância específica, medida em siemens/metro (S/m).
 - Muito usada, porque é fácil e rápida de medir, mesmo em escala microscópica.
 - Revela a teor de íons
 - É usada em sistemas contínuos de monitoramento de qualidade de água.
 - Em muitos casos, está diretamente ligada a teor de sólidos dissolvidos.
 - Água deionizada de alta qualidade: $5.5 \mu\text{S/m}$
 - Água potável típica: $5\text{--}50 \text{ mS/m}$
 - Água do mar: 5 S/m
- O que se mede: resistência CA de uma solução entre dois eletrodos.
- Soluções diluídas seguem a equação de Kohlrausch e a aditividade das contribuições iônicas.
 - Onsager explicou a lei de Kohlrausch, estendendo a teoria de Debye–Hückel.

Equações

- $R = l/A \cdot \rho$
- $R = C \cdot \rho$
- $\kappa = 1/\rho = C/R$
- $\Lambda_m = \kappa/c$ (condutividade molar)
- $\Lambda_m = \Lambda_m^{\circ} - K \sqrt{c}$
 - Condutividade molar limite
- $\Lambda_m^{\circ} = \nu_+ \lambda_+^{\circ} + \nu_- \lambda_-^{\circ}$
 - ν : números de íons por fórmula
 - λ : condutividades iônicas limite

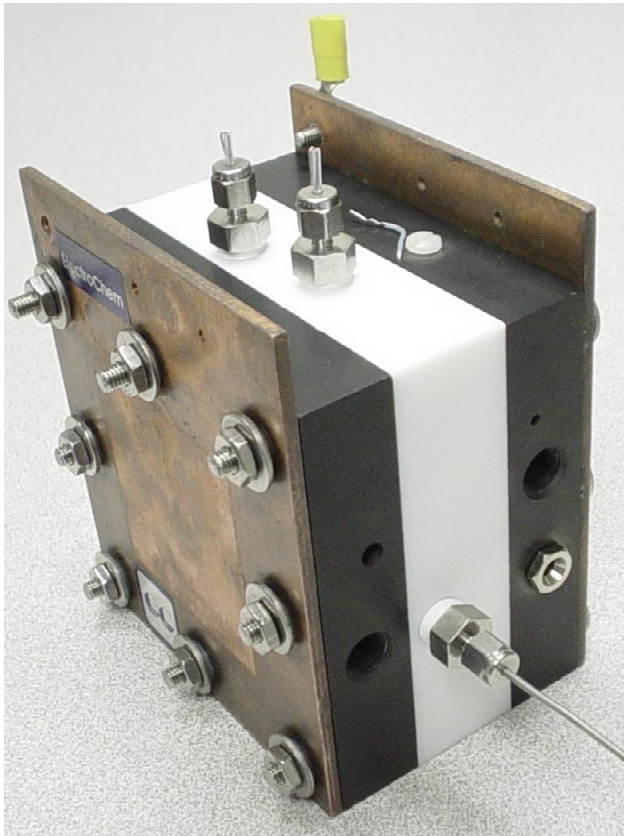
Unidades

- A unidade SI é S/m. Se não for especificada a temperatura, é de 25°C.
 - Usa-se comumente na indústria $\mu\text{S}/\text{cm}$ (valores 100 vezes maiores que $\mu\text{S}/\text{m}$).
 - Encontra-se às vezes "EC" em instrumentos: $1 \text{ EC} = 1 \mu\text{S}/\text{cm}$.
 - Também se encontra mho (1/ohm): $1 \text{ mho}/\text{m} = 1 \text{ S}/\text{m}$.
- As células padronizadas têm largura de 1 cm, portanto a resistência elétrica de uma célula cheia de água muito pura é cerca de 10^6 ohm (1 megaohm ou 1 microsiemens).
- A conversão de condutividade em sólidos é feita admitindo-se que os íons são do cloreto de sódio.
 - $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ é equivalente a 0.6 mg of NaCl per kg of water.
 - Condutividade molar tem unidade SI $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$.
 - Publicações mais antigas usam $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Medição

- Mede-se a resistência elétrica entre dois eletrodos fixos, imersos em uma solução.
 - Usa-se CA (AC), para evitar a eletrólise da solução e polarização dos eletrodos.
 - Frequência típica: 1-3 kHz, varia pouco com a frequência.
 - A célula é ligada a um medidor de condutividade.
 - Medidas podem ser feitas usando eletrodos planos ou cilíndricos ou indução.
 - Muitos equipamentos comerciais oferecem correção automática de temperatura.

Células de condutividade

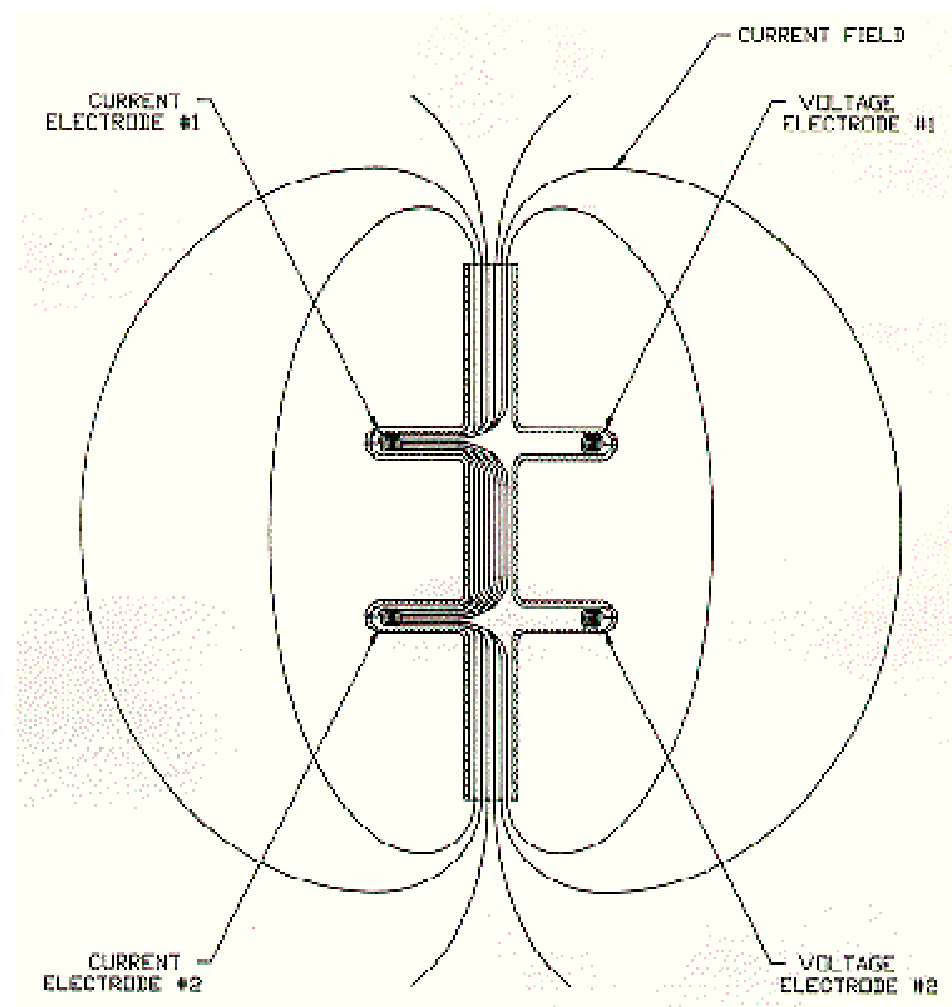


www.bekktech.com/bt112.html



[http://www.fondriest.com/filesare
/images/ysi_30.jpg](http://www.fondriest.com/filesare/images/ysi_30.jpg)

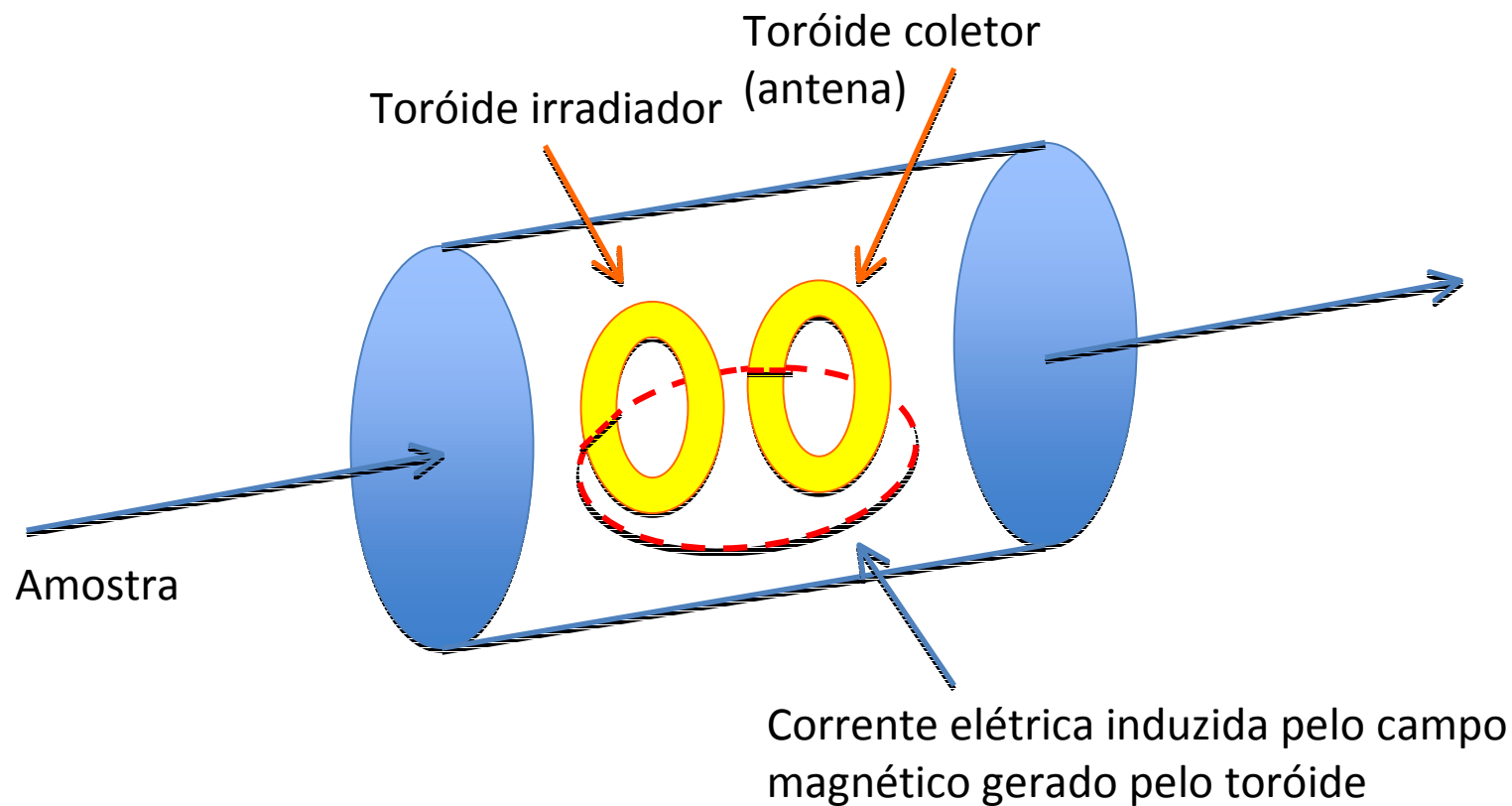
4 eletrodos



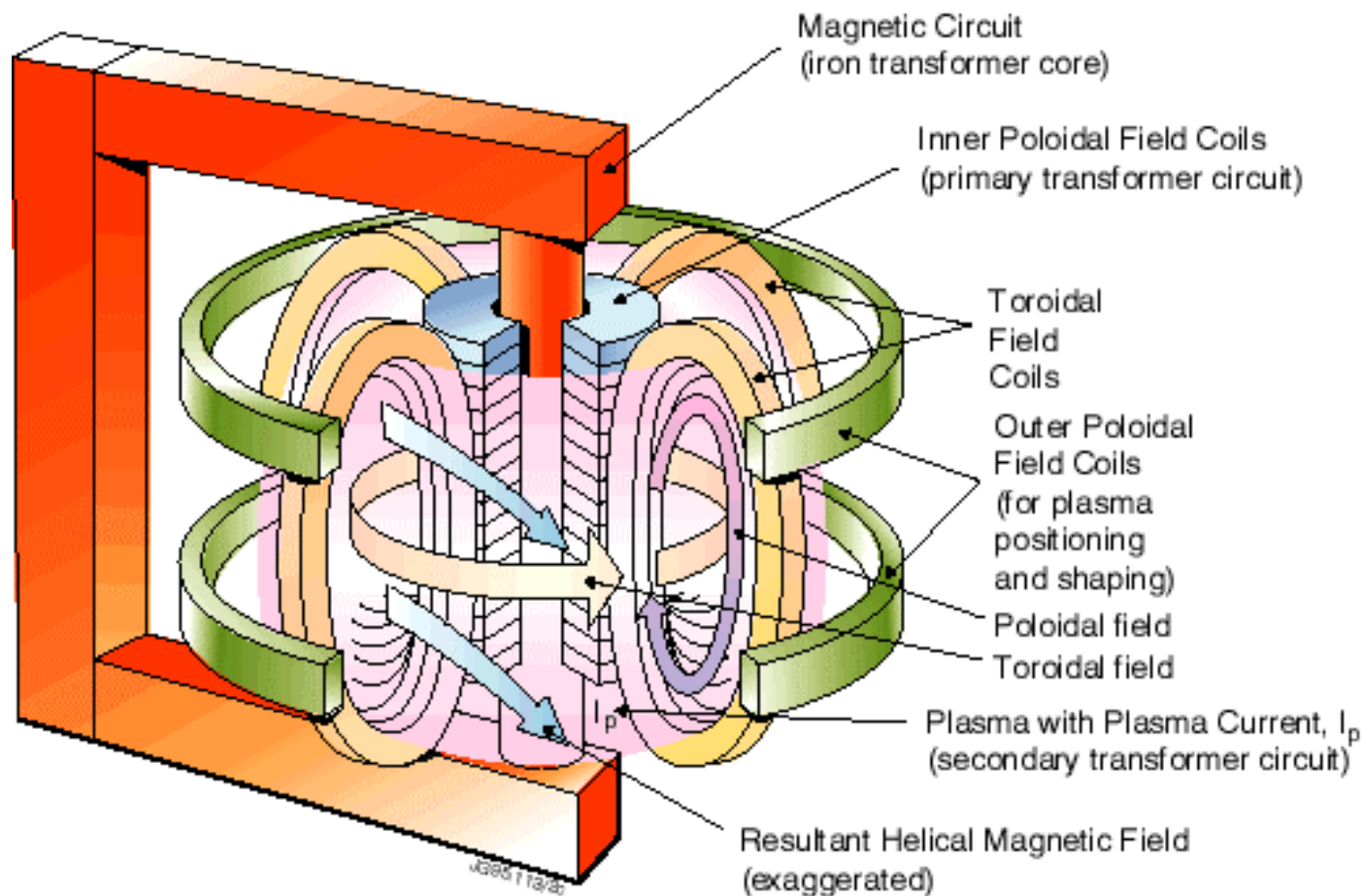
Células indutivas

- **Electrodeless conductivity**
- ***Truman S. Light, Edward J. McHale and Kenneth S. Fletcher, Talanta, 36 (1989) 235-241***
- Condutividade pode ser medida sem usar eletrodos.
- A sonda é formada por dois toróides próximos, imersos na solução. Em casos especiais, os toróides podem ser montados externamente a um tubo que passa pela solução.
- Um toróide irradia um campo elétrico em alta frequência. O outro recebe a corrente induzida por íons que se movem em um anel de solução.
- É um método usado pelas indústrias de processo, com líquidos complexos ou agressivos.

Célula toroidal



http://www.analytical_chemistry.uoc.gr/pdf/Agwgimometria_2.pdf (Site da Radiometer)



http://images.google.com.br/imgres?imgurl=http://golem.fjfi.cvut.cz/files/documentation/overall/tokamak.png&imgrefurl=http://golem.fjfi.cvut.cz/%3Fp%3Dcoils&usg=__Z2pSg2-xWExgtz1iyf-nJFTXgSQ=&h=342&w=516&sz=20&hl=pt-BR&start=37&um=1&itbs=1&tbnid=cr-k8awKC9dwkM:&tbnh=87&tbnw=131&prev=/images%3Fq%3Dtoroidal%2B%2Bmagnetic%2Bfield%26start%3D36%26um%3D1%26hl%3Dpt-BR%26sa%3DN%26rlz%3D1I7GGLD_pt-BR%26ndsp%3D18%26tbs%3Disch:1

Thermo Orion 2-Electrode Conductivity Cell

Description

Orion 2-electrode stainless steel conductivity cell, cell constant = 0.1/cm-1, MiniDIN connector, 1.5m cable

Features

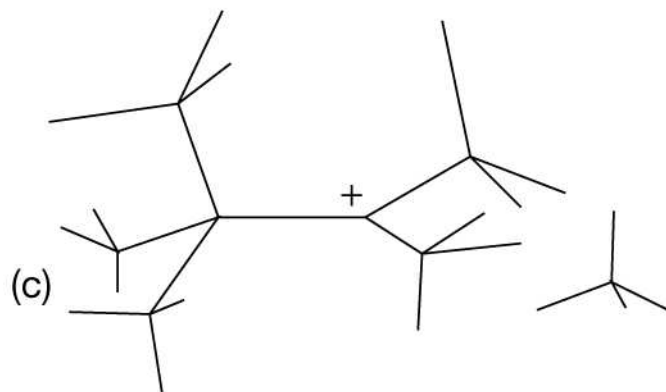
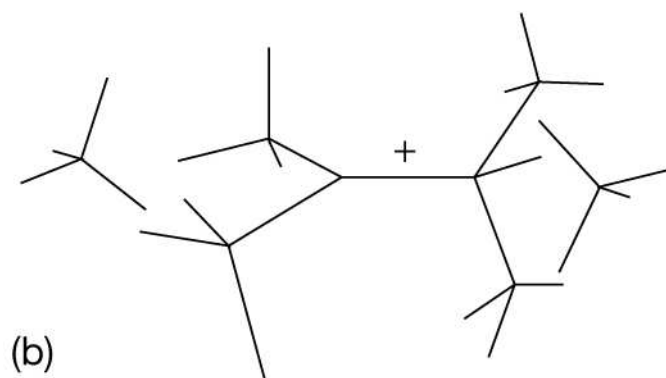
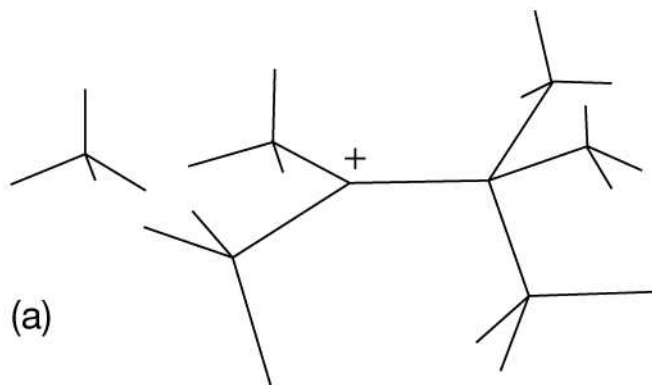
- Meter Compatibility: Star Series
- Application: Boiler feedwater, ultra-pure water (includes flow cell)
- 2-electrode cells are temperature compensated

YOUR PRICE

\$542.00

Condutividades iônicas limite em água a 298 K

Cátions	$\lambda_+^0 / \text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$	anions	$\lambda_-^0 / \text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$
H ⁺	34.96	OH ⁻	19.91
Li ⁺	3.869	Cl ⁻	7.634
Na ⁺	5.011	Br ⁻	7.84
K ⁺	7.350	I ⁻	7.68
Mg ²⁺	10.612	SO ₄ ²⁻	15.96
Ca ²⁺	11.900	NO ₃ ⁻	7.14
Ba ²⁺	12.728	CH ₃ CO ₂ ⁻	4.09



Por que as condutividades iônicas de H^+ e OH^- são muito maiores que as de outros íons?

Mecanismo de Grotthuss:
reorganização da água.

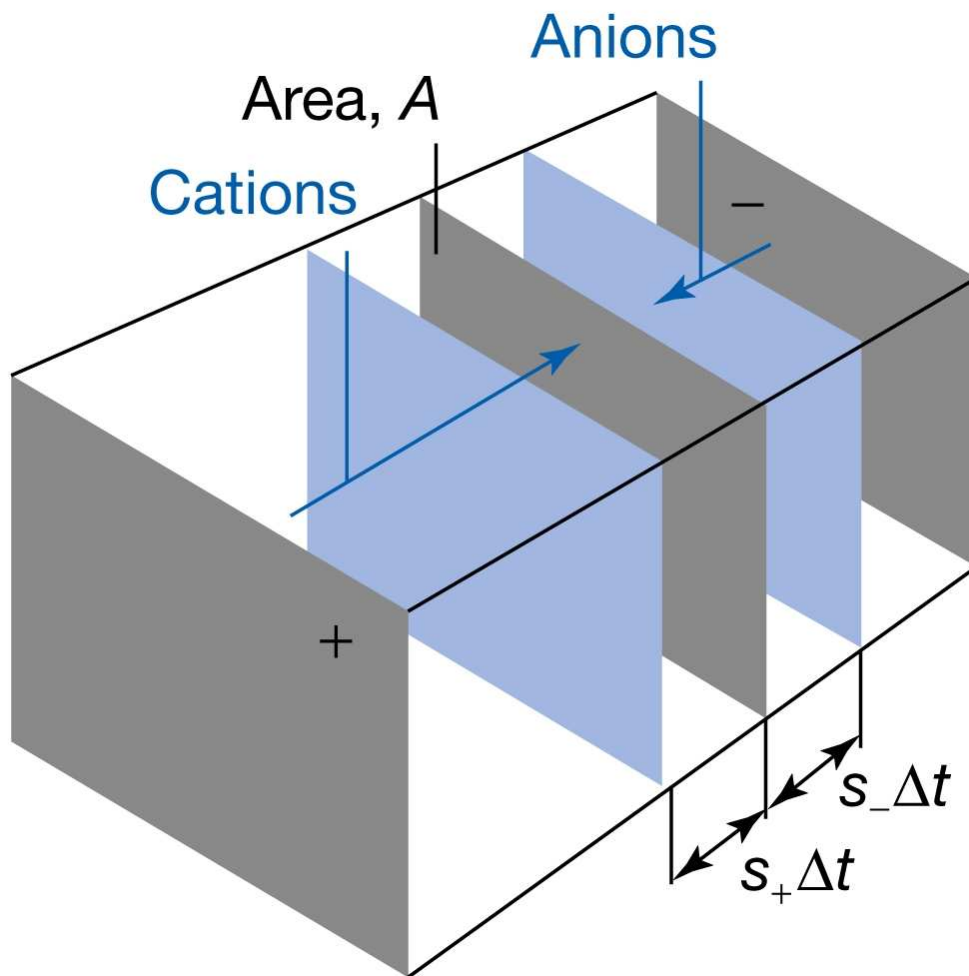
A solvatação de prótons ocorre em duas formas idealizadas: cátions de Eigen H_9O_4^+ e de Zundel H_5O_2^+ . O mecanismo de transporte de prótons envolve a interconversão destas duas estruturas de solvatação.

http://en.wikipedia.org/wiki/Grotthuss_mechanism

Mobilidade dos íons

- Um íon com a carga ze sujeito a um campo E sofre uma força $F = zeE = ze\Delta\varphi/l$
- A esta força, opõe-se o atrito $F_{atr} = fs = 6\pi\eta as$
– *Lei de Stokes*
- Quando as duas forças se igualam, $s = zeE/f$ e a mobilidade iônica $u = s/E = ze/6\pi\eta a$
- Prova-se que $\lambda_i = z_i u F$ e $\Lambda_m^0 = z(u_+ + u_-)F$ (quando $z_+ = z_-$)
- As tabelas de valores de λ permitem avaliar a rapidez com que íons se movem, em um solvente.

$$\lambda = zuF$$



- Eletrólito forte, v_+ cátions com carga z_+e e v_- ânions com carga z_-e
- Molaridade de cada íon é vc e a densidade numérica é vcN_A
- Número de íons que atravessam A no intervalo Δt é o número de íons que estão à distância $s\Delta t$, portanto é o número no volume $s\Delta tA$
- Número de íons de cada espécie neste volume = $s\Delta tAvcN_A$
- Fluxo através da área considerada:

$$J_{(\text{ions})} = s\Delta tAvcN_A / A\Delta t = svcN_A$$

$$\lambda = zuF$$

- Cada íon porta carga ze , portanto o fluxo de carga é
 $J(\text{carga}) = zsvceN_A = zsvcF$
- Como $s = uE$, o fluxo é
 $J(\text{carga}) = zuvcFE$
- A corrente elétrica I é igual ao fluxo multiplicado pela área
 $I = JA = zuvcFEA$
- Como o campo é o gradiente de potencial,
 $I = zuvcFA\Delta\phi/l$
- Segundo a lei de Ohm,
 $I = \Delta\phi/R = G\Delta\phi = \kappa A\Delta\phi/l$
- Portanto, $\kappa = zuvcF$
- Finalmente, $\lambda = zuF$

Números de transporte

- Em qualquer solução iônica, tanto os cátions quanto os ânions são responsáveis pelo transporte de carga elétrica.
- A contribuição de cada tipo de íon para o transporte de carga pode ser maior ou menor. Esta contribuição é medida pelo **número de transporte**, definido pelas seguintes relações (para uma solução de um sal binário):

$$t^o = \frac{v\lambda}{\Lambda_m^o}$$

- O número de transporte do cátion é a relação entre a corrente elétrica dos cátions e a corrente total. Em geral, e em condições de diluição infinita, para qualquer íon:

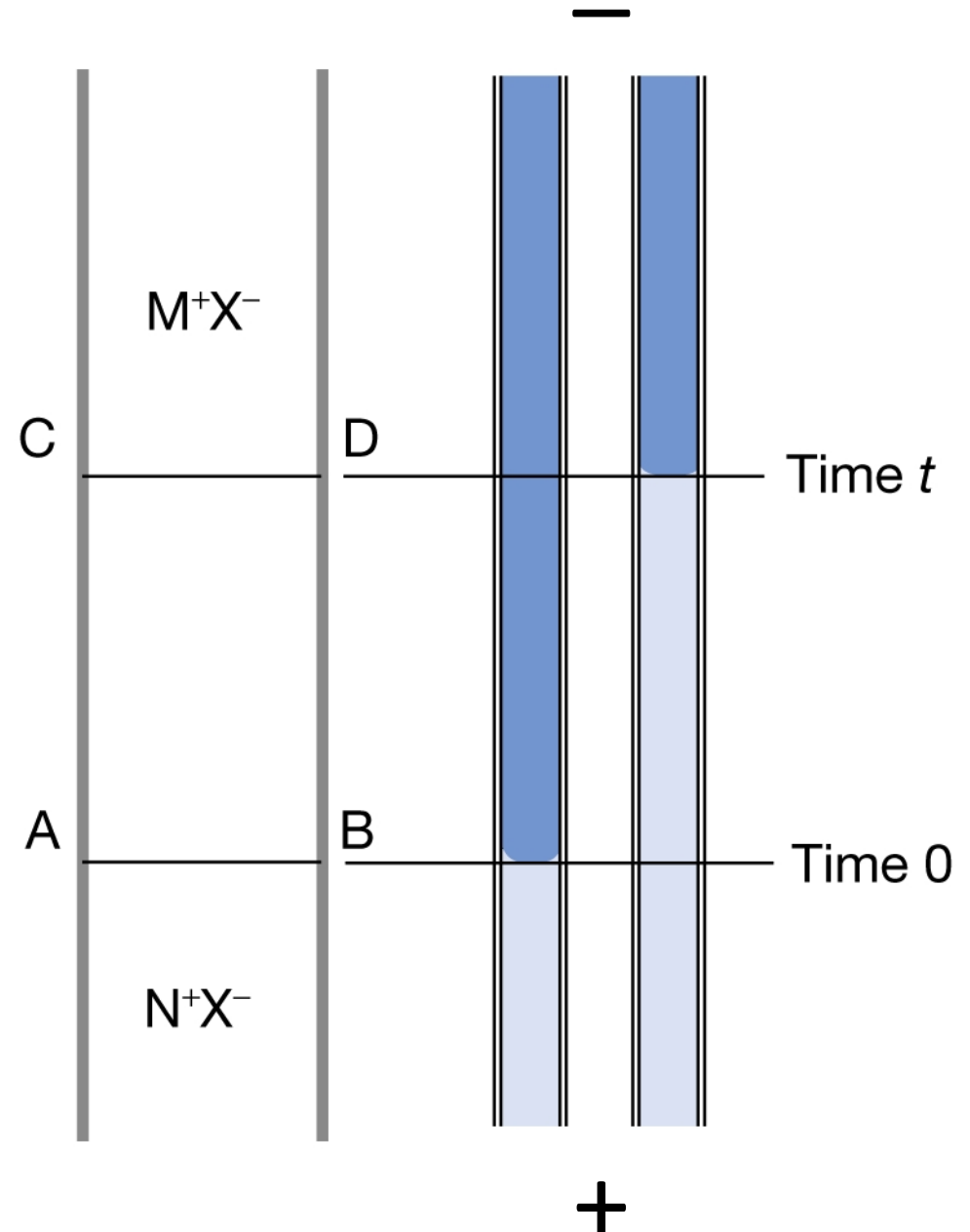
$$t_+ = \frac{I_+}{I}; \quad t_+ + t_- = 1$$

- t^o de um íon i é a sua mobilidade dividida pela soma das mobilidades de todos os íons formadores da solução.

Método da frente móvel

- Aplica-se um campo elétrico a um tubo vertical...
- ...no qual estão superpostas duas colunas de soluções iônicas (de sais MX e NX , em que o cátion M tenha mobilidade maior que N).
- Mede-se a corrente que passa durante um Δt , bem como o correspondente deslocamento da fronteira entre as duas soluções.
- A quantidade de carga contida nos íons M transferidos do volume V nas vizinhanças da fronteira é dada por z_+ceVN_A ; a carga total é $I\Delta t$; portanto, o número de transporte é dado por:

$$t_+ = \frac{z_+cVF}{I\Delta t}$$



Efeito da temperatura

- Medidas de condutividade dependem da temperatura:
 - $\kappa_t = \kappa_{t_{cal}} \{1 + \alpha(t - t_{cal})\}$
 - onde:
 - κ_t = condutividade na temperatura t em °C
 - $\kappa_{t_{cal}}$ = condutividade na temperatura de calibração t_{cal} em °C
 - α = coeficiente de temperatura em t_{cal} em °C
 - Substância a 25°C

Coeficientes de temperatura

Substância at 25°C	Concentração em massa %	α
HCl	10	1.56
KCl	10	1.88
H ₂ SO ₄	50	1.93
NaCl	10	2.14
HF	1.5	7.20
HNO ₃	31	31.0

Correção de temperatura

- Usa-se a resposta de um sensor de temperatura para corrigir as leituras.
- Sistemas mais sofisticados têm memórias com dados de correção para diferentes tipos de solução.
 - http://www.aquariustech.com.au/pdfs/tech-bulletins/Electrol_Conduct_Thery.pdf

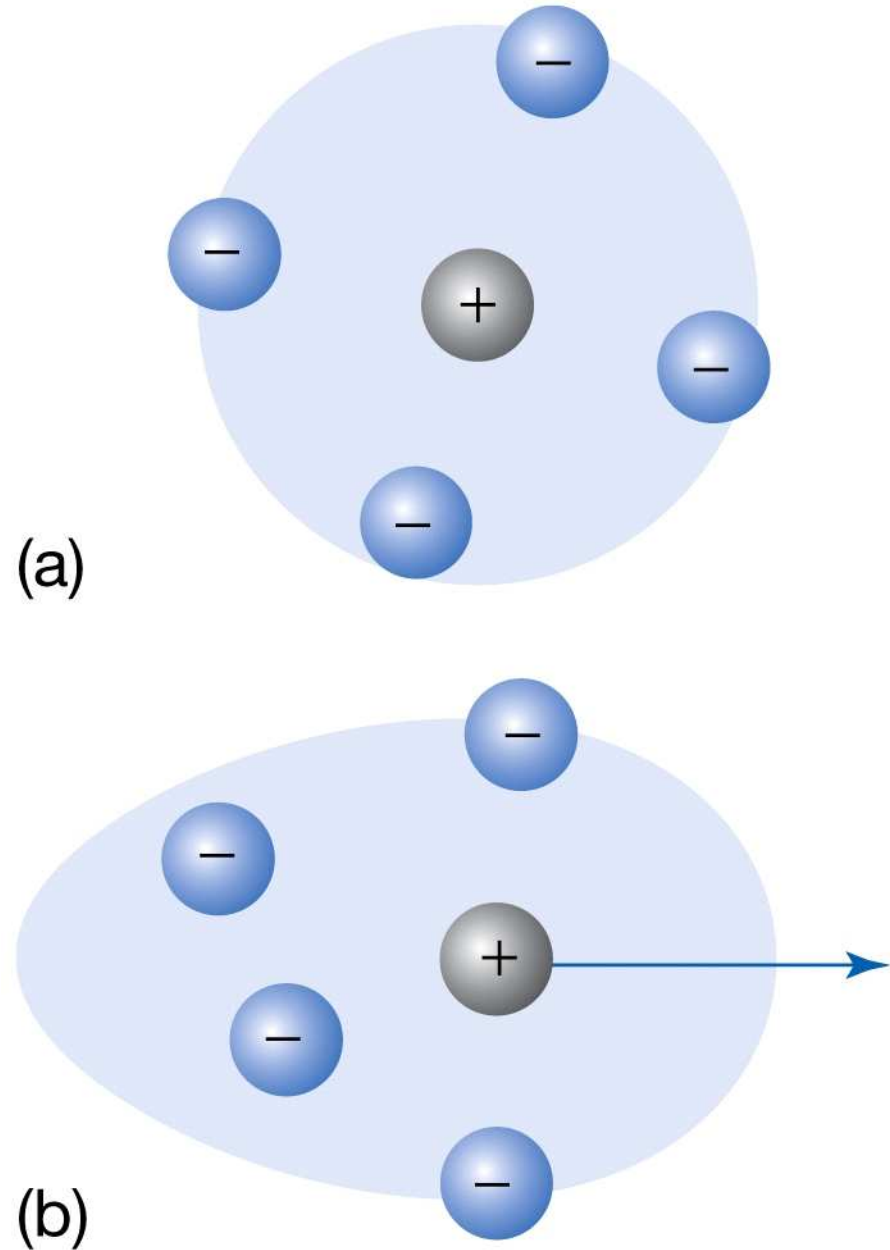
Debye-Hückel-Onsager

- Kohlrausch (empírico): $\Lambda_m = \Lambda_m^{\circ} - K \sqrt{c}$
- DHO: $\Lambda_m = \Lambda_m^{\circ} - (A + B\Lambda_m^{\circ}) \sqrt{c}$
 - ...onde A e B são funções da temperatura, cargas dos íons, constante dielétrica e viscosidade do solvente.

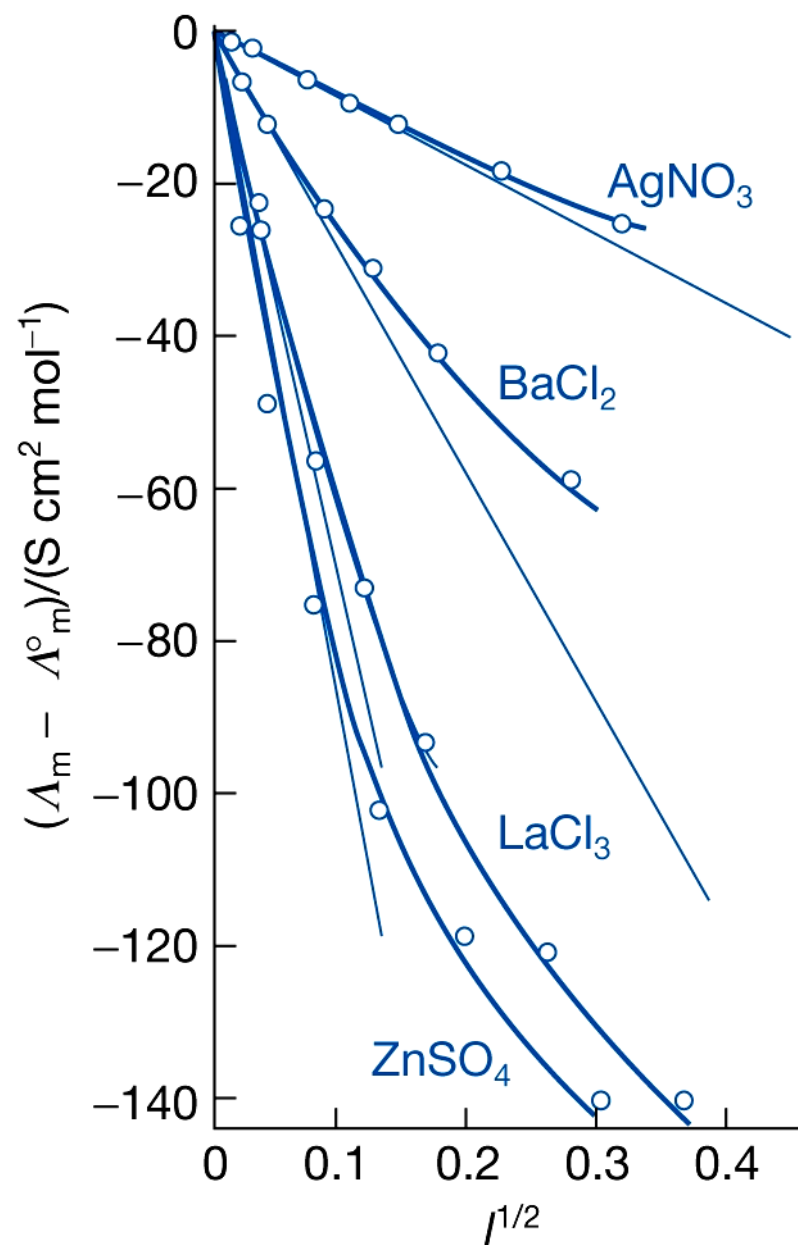
Condutividade e interações

íon-íon

- i) efeito de relaxação: quando um íon começa a se deslocar em um campo elétrico, a sua atmosfera iônica (formada pelos contra-íons que o rodeiam) demora um pouco a ajustar-se ao movimento do íon; isto retarda o movimento do íon;
- ii) efeito eletroforético: íons de cargas opostas deslocam-se em sentidos opostos; portanto uns retardam o movimento dos outros (efeito eletroforético).

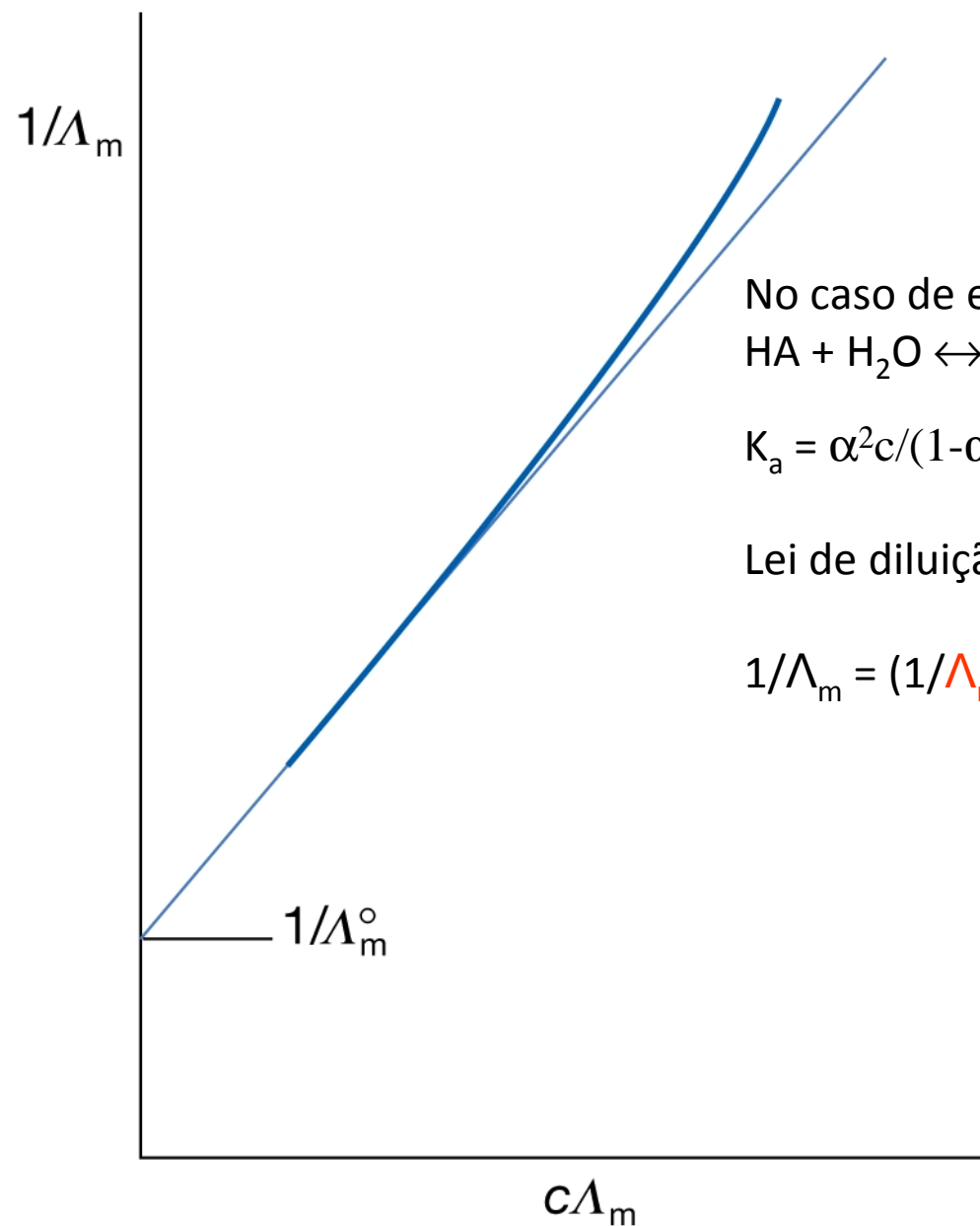


Efeito sobre a condutividade molar
(teoria de Debye-Huckel-Onsager)

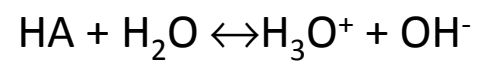


Eletrólitos fracos

- Em primeira aproximação: $\Lambda_m = \alpha \Lambda_m^0$
 - Mudanças em Λ_m são atribuídas à associação de íons
- Lei de diluição de Ostwald
- Dissociação de ácido monoprótico:
 - $1/\Lambda_m = 1/\Lambda_m^0 + \Lambda_m c / K_a (\Lambda_m)^2$
 - Sabendo-se a condutividade molar e a concentração, sabe-se a constante de equilíbrio.



No caso de eletrólitos fracos:



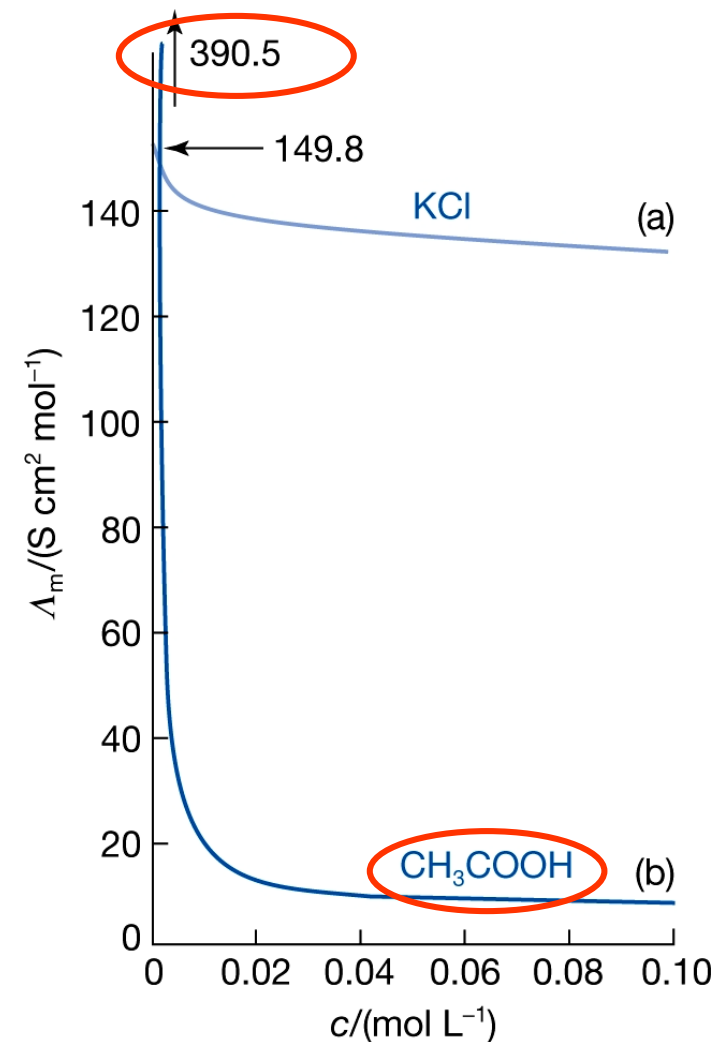
$$K_a = \alpha^2 c / (1 - \alpha)$$

Lei de diluição de Ostwald:

$$1/\Lambda_m = (1/\Lambda_m^o) + \Lambda_m c / K_a (\Lambda_m^o)^2$$

Condutividade das soluções eletrolíticas

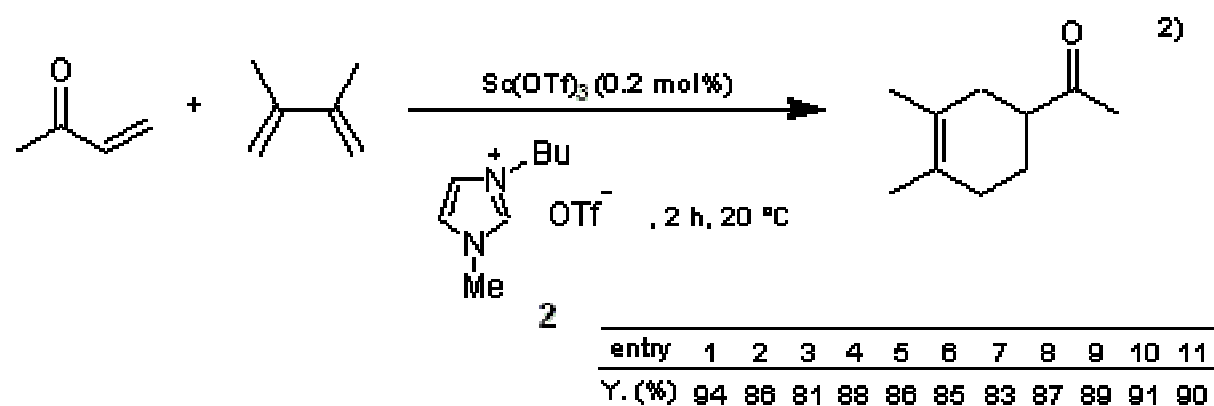
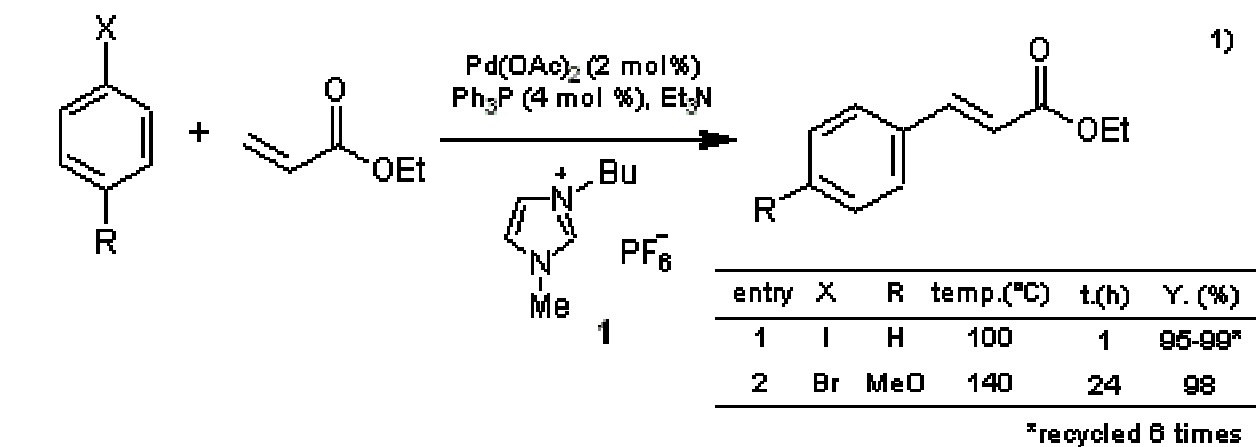
- Condutância: $G=1/R$
(Ω^{-1} , siemens)
- $G=\kappa A/l$ (κ -condutividade - em $S\ m^{-1}$)
- $\Lambda_m = \kappa/c$ (em $S\ m^2\ mol^{-1}$)
 - Valor típico: $10\ mS\ m^2\ mol^{-1}$
- Eletrólitos fortes:
 - o (Kohlrausch) $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - Kc^{1/2}$
 - o K depende da estequiometria, mais que da natureza dos eletrólitos
 - o $\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$
- Eletrólitos fracos:
 - o $\Lambda_m = \alpha \Lambda_m^0$



Líquidos iônicos

- Sais orgânicos com baixo ponto de fusão
 - Hexafluorofosfato de 1-N-butil-3-metilimidazólio (1)
 - Trifluorometanosulfonato de 1-N-butil-3-metilimidazólio
- São ambientalmente amigáveis, por serem meios de reação reutilizáveis e recicláveis.

Na reação de Heck, cinamato pode ser extraído com cicloexano e os haletos de trietilamônio são lavados com água. O catalisador é retido em 1 e reutilizado.

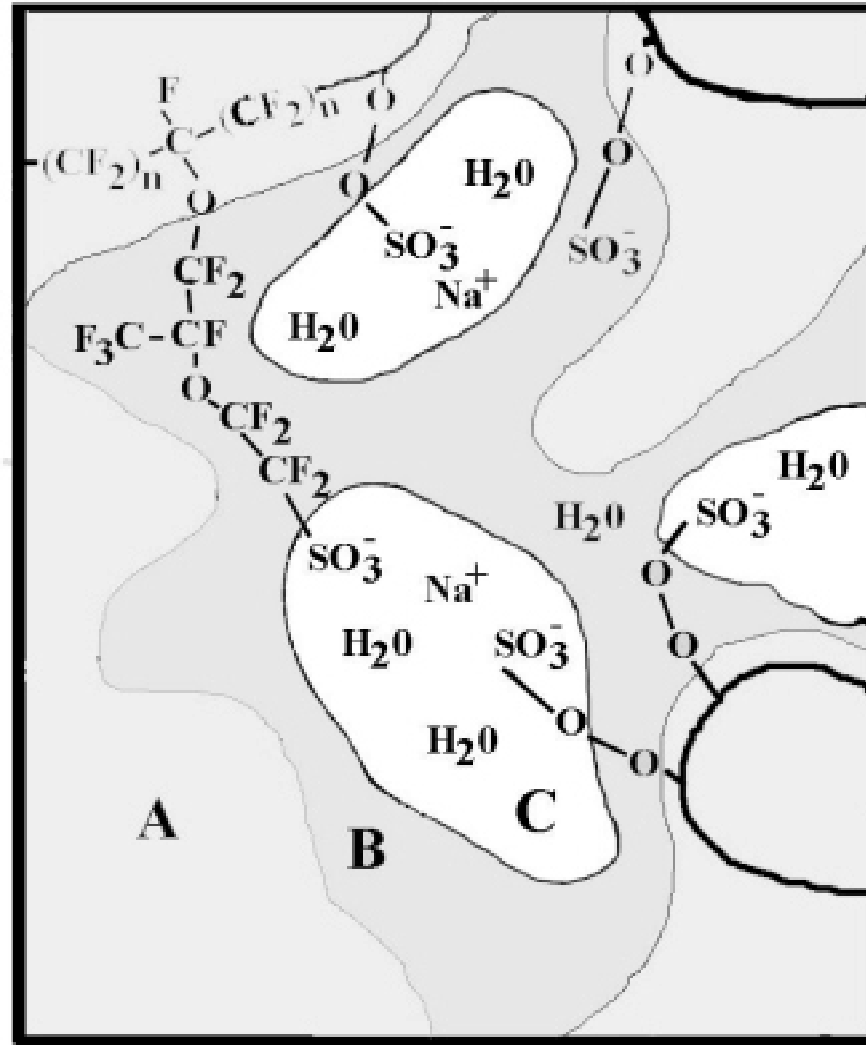


Em uma reação de Diels-Alder, o catalisador pode ser reusado várias vezes.

Eletrólitos sólidos

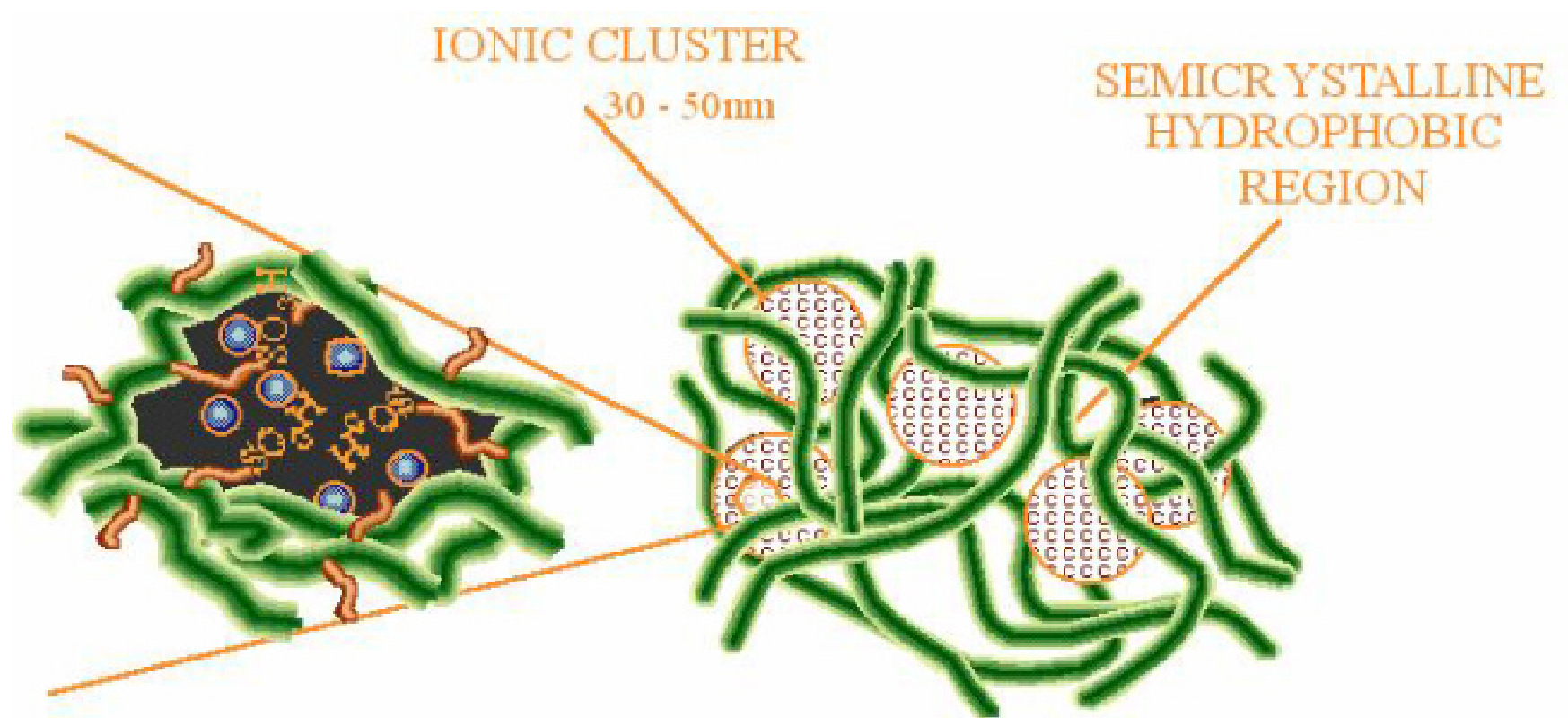
- Sólidos iônicos
 - A condução iônica foi observada por Faraday em sólidos como PbF_2 e Ag_2S .
 - Tubandt et al. (1921) descobriram AgI acima de 147°C transforma-se em uma fase de condutividade $\sim 1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, comparável à da fase líquida. Esta fase é considerada como o primeiro condutor superiônico descoberto.
 - A elevada condutividade é devida ao fato de haver um grande número de interstícios cristalográficos acessíveis aos íons de prata.
 - Outros superiônicos são Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te .
 - Comportam-se como eletrólitos aquosos, do ponto de vista de reatividade e termodinâmica.

Polímeros condutores iônicos



<http://www.intellectualism.org/questions/QOTD/dec03/nafion2b.jpg>

Nafion



Distribuidor: http://www.nafionstore.com/NAFION_Products_s/6.htm

- Carregue seu iPod com uma cebola e eletrólitos
- <http://www.youtube.com/watch?v=GfPJeDssBOM>