

# 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 o teor de íons
  - É usada em sistemas contínuos de monitoramento de qualidade de água.
  - Em muitos casos, está diretamente ligada ao teor de sólidos dissolvidos.
    - Água deionizada de alta qualidade:  $5.5 \mu\text{S/m}$
    - Água potável típica: 5-50 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
- $\Lambda_m^{\circ} = v_+ \lambda_+^{\circ} + v_- \lambda_-^{\circ}$ 
  - $v$ : números de íons por fórmula
  - $\lambda$ : condutividades iônicas limite

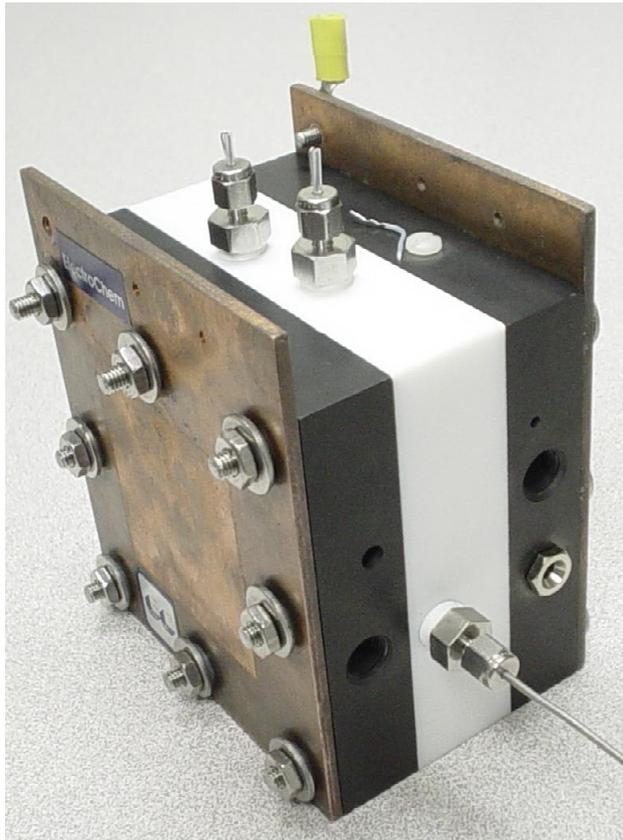
# Unidades

- 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 EC = 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
    - Também se encontra mho (1/ohm): 1 mho/m = 1 S/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

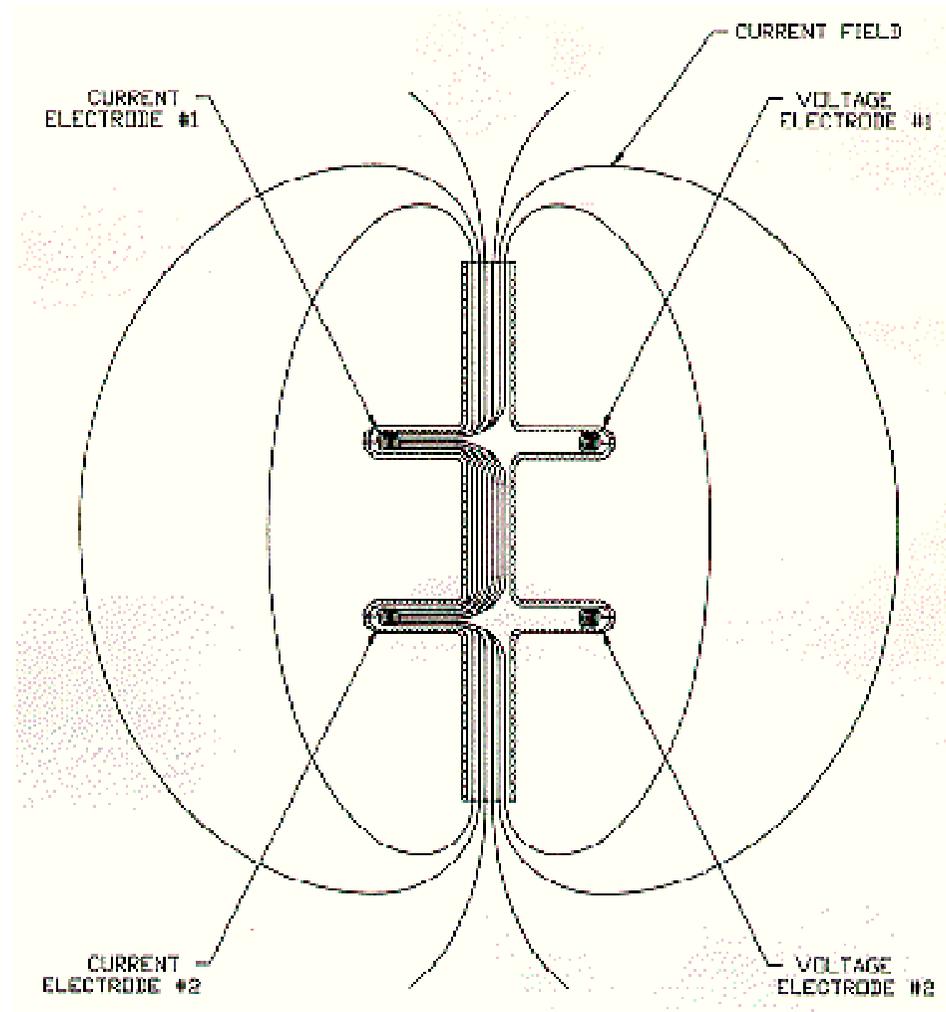


[www.bekktech.com/bt112.html](http://www.bekktech.com/bt112.html)



[http://www.fondriest.com/fileshare/images/ysi\\_30.jpg](http://www.fondriest.com/fileshare/images/ysi_30.jpg)

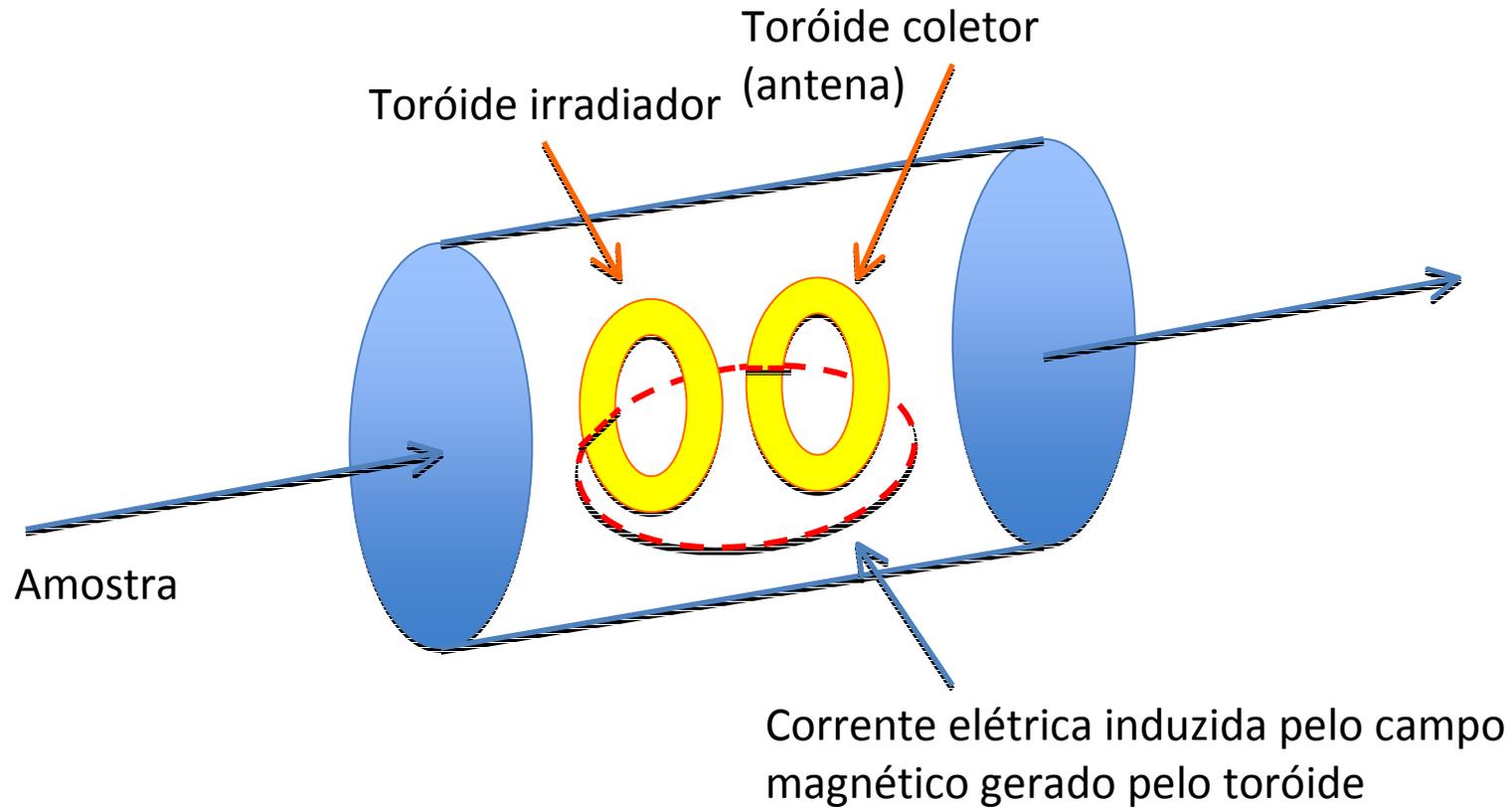
# 4 eletrodos



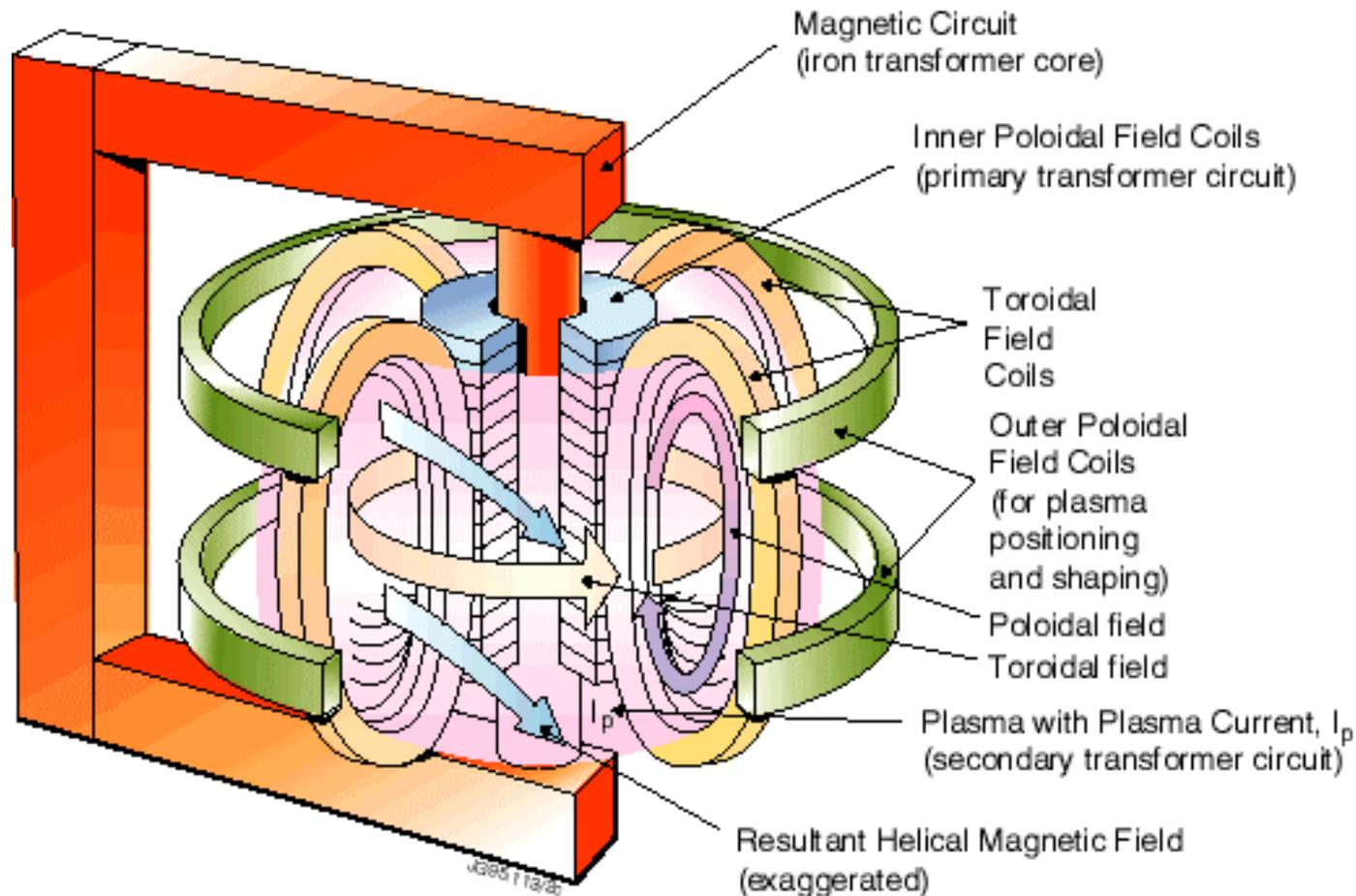
# Células indutivas

- **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 tubo onde passa a 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](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&usq=\\_\\_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%3D117GGLD\\_pt-BR%26ndsp%3D18%26tbs%3Disch:1](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&usq=__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%3D117GGLD_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**

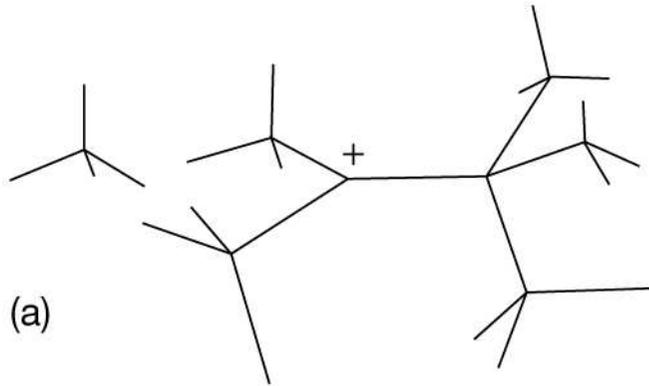
- Meter Compatibility: Star Series
- Application: Boiler feedwater, ultra-pure water (includes flow cell)
- 2-electrode cells are temperature compensated

**YOUR PRICE**

**\$542.00**

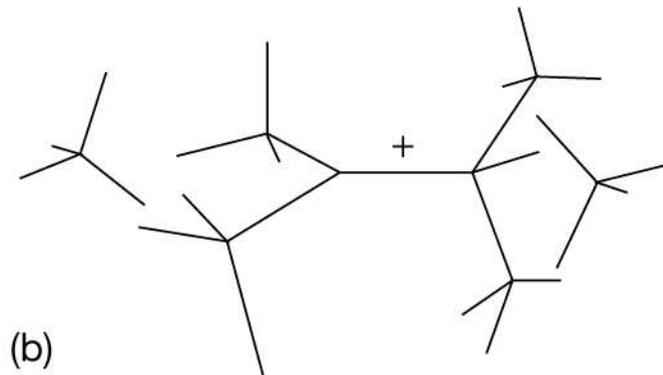
### Conduktividades iônicas limite em água a 298 K

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

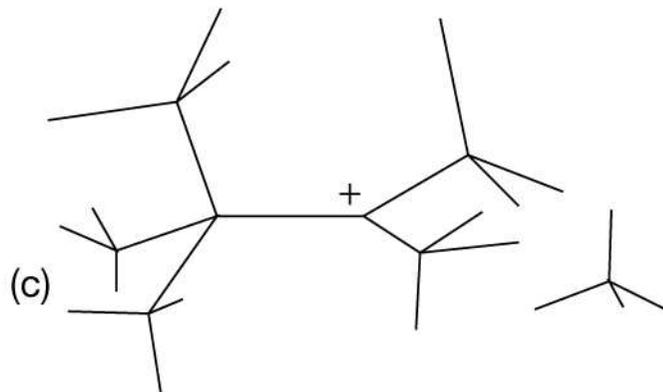


Por que as condutividades iônicas de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  são muito maiores que as de outros íons?

Mecanismo de Grotthuss:  
reorganização da água.



A solvatação de prótons ocorre em duas formas idealizadas: cátions de Eigen  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  e de Zundel  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ . O mecanismo de transporte de prótons envolve a interconversão destas duas estruturas de solvatação.

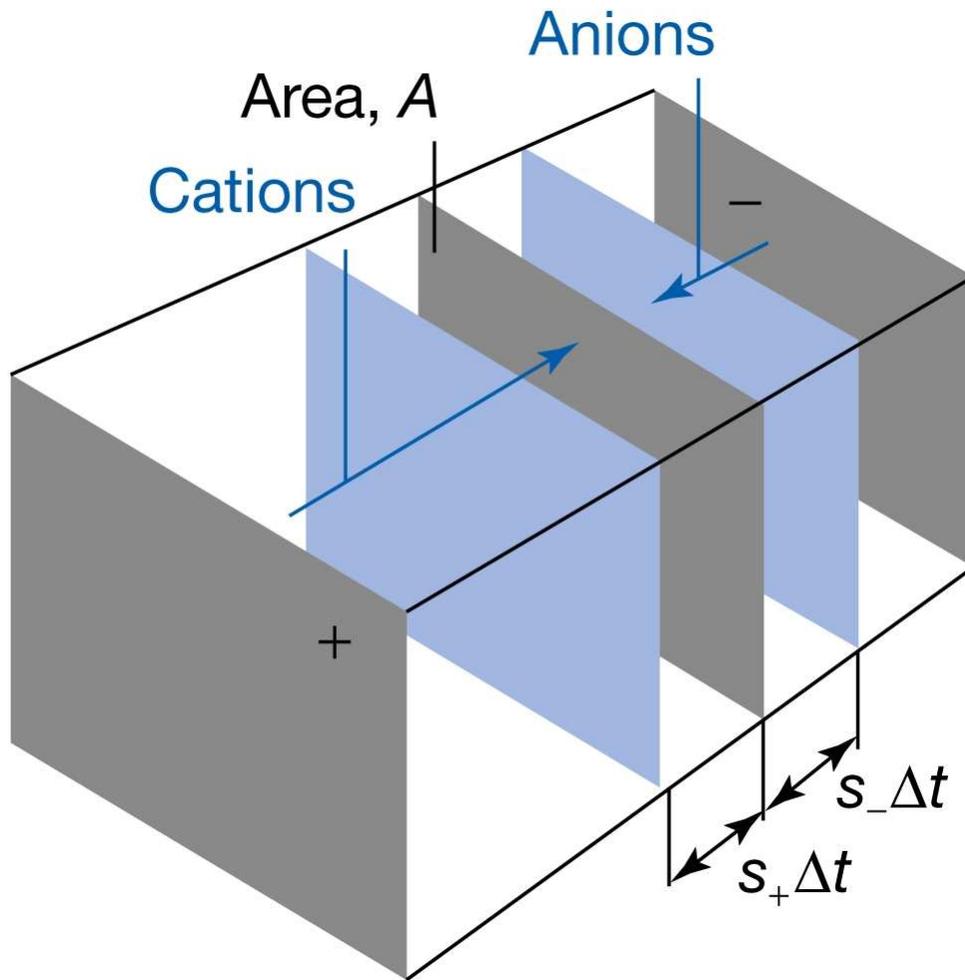


[http://en.wikipedia.org/wiki/Grotthuss\\_mechanism](http://en.wikipedia.org/wiki/Grotthuss_mechanism)

# 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  $F_{atr} = fs = 6\pi\eta a s$   
– *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  $\lambda$  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  $\Delta t$  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:

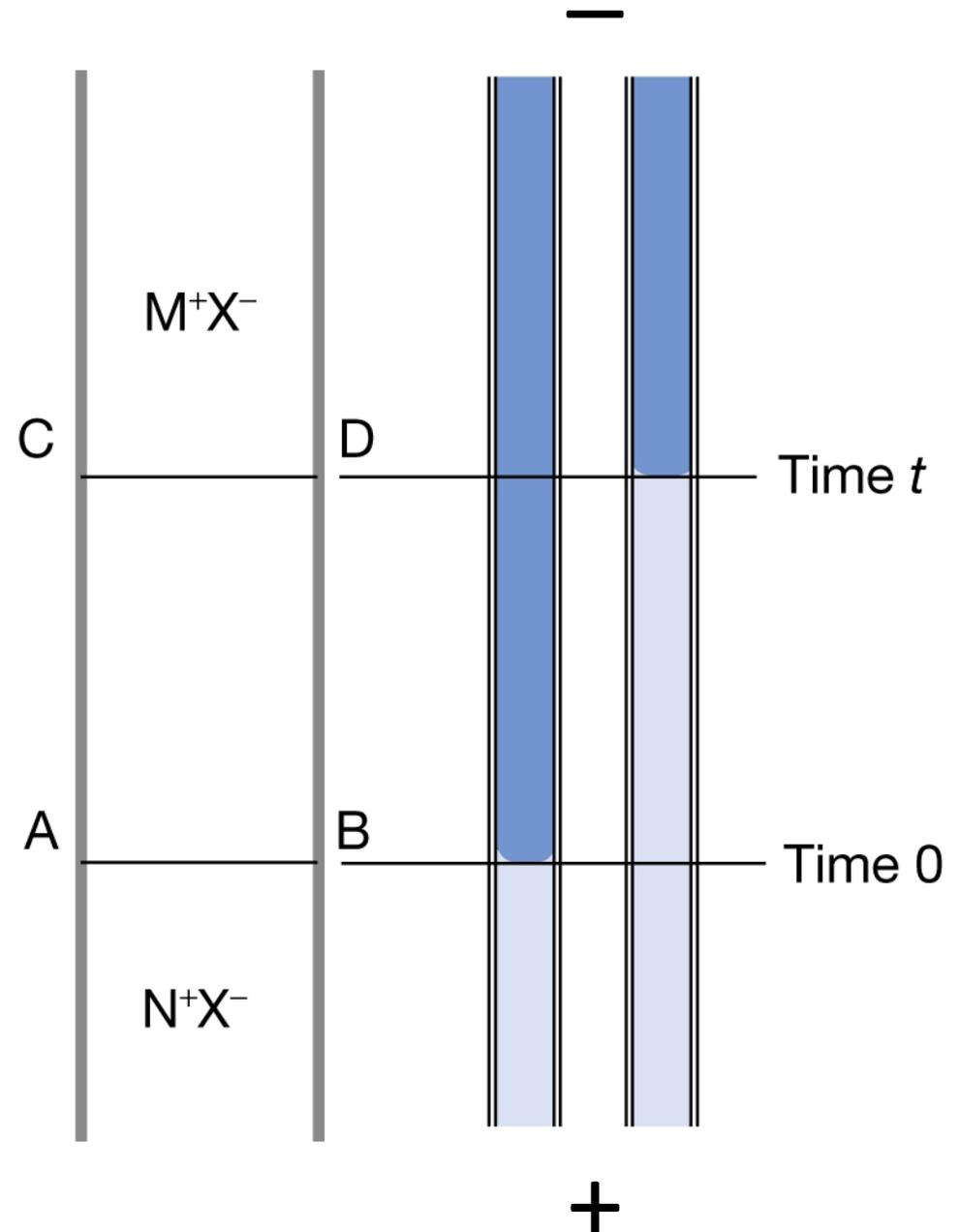
$$t_+ = \frac{I_+}{I}; \quad t_+ + t_- = 1$$

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

## Método da fronteira 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  $\Delta t$ , 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  $z_+ c V N_A$ ; a carga total é  $I \Delta t$ ; portanto, o número de transporte é dado por:

$$t_+ = \frac{z_+ c V F}{I \Delta t}$$



# Efeito da temperatura

- Medidas de condutividade dependem da temperatura:

- $\kappa_t = \kappa_{t_{cal}} \{1 + \alpha(t - t_{cal})\}$

- onde:

- $\kappa_t$  = condutividade na temperatura  $t$  em °C
    - $\kappa_{t_{cal}}$  = condutividade na temperatura de calibração  $t_{cal}$  em °C
    - $\alpha$  = coeficiente de temperatura em  $t_{cal}$  em °C

- Substância a 25°C

# Coeficientes de temperatura

<b>Substância at 25°C</b>	<b>Concentração em massa %</b>	<b><math>\alpha</math></b>
HCl	10	1.56
KCl	10	1.88
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	1.93
NaCl	10	2.14
HF	1.5	7.20
HNO <sub>3</sub>	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](http://www.aquariustech.com.au/pdfs/tech-bulletins/Electrol_Conduct_Thery.pdf)

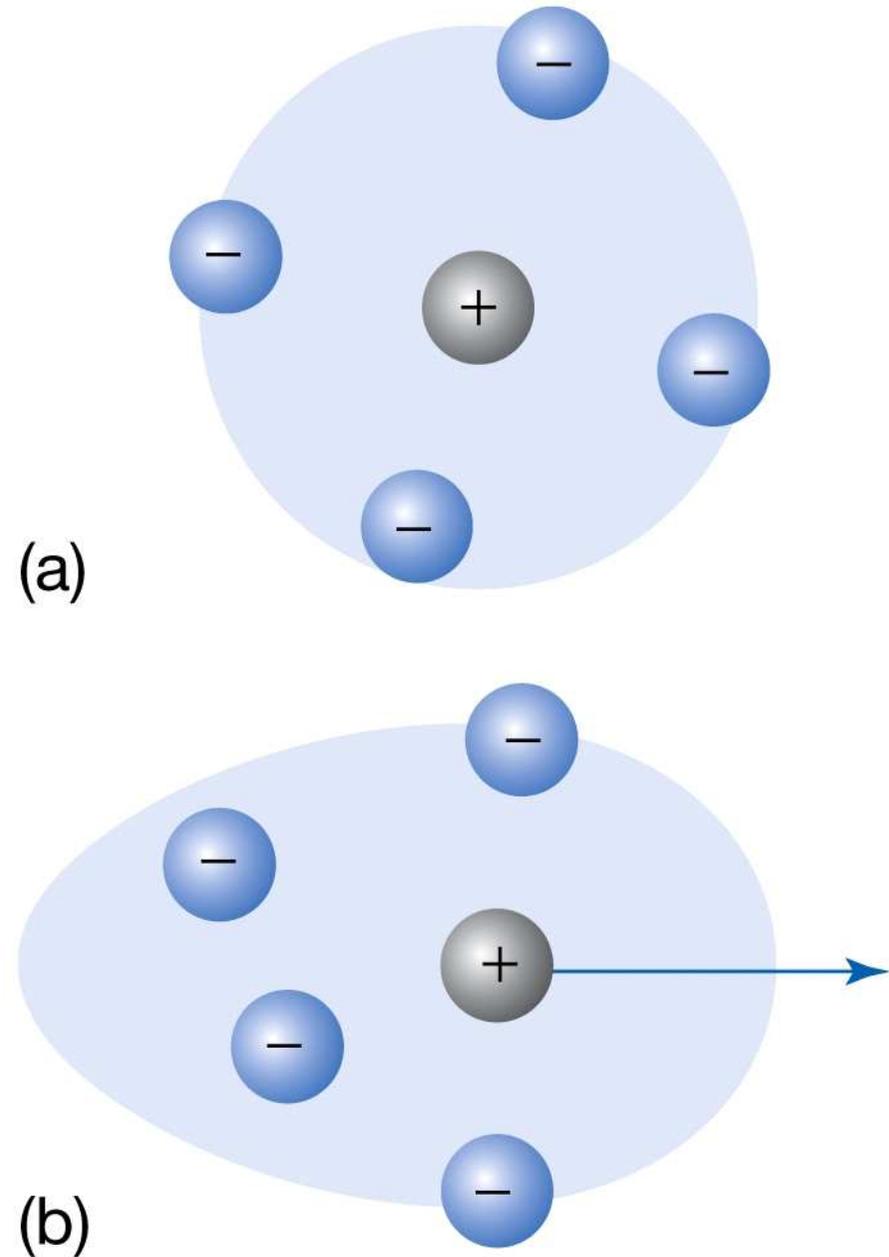
# Debye-Hückel-Onsager

- 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.

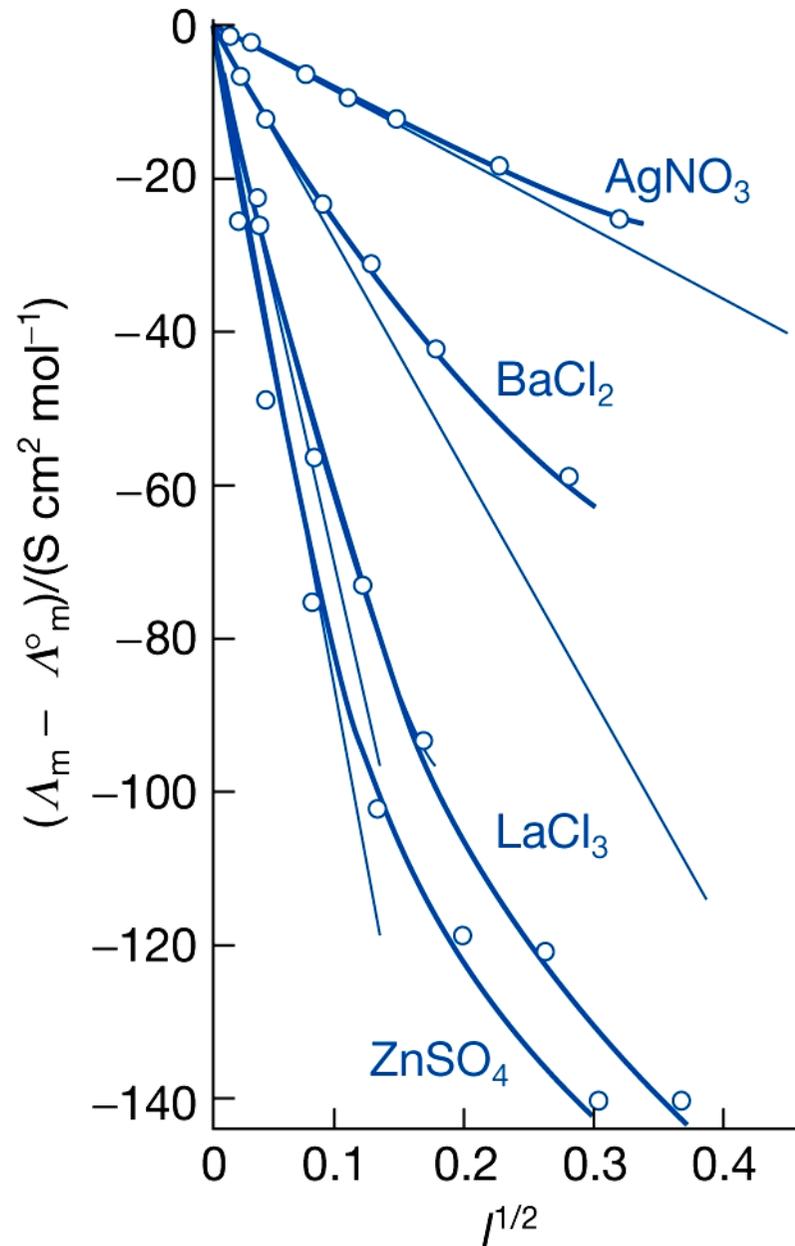
## Condutividade e interações

### 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).

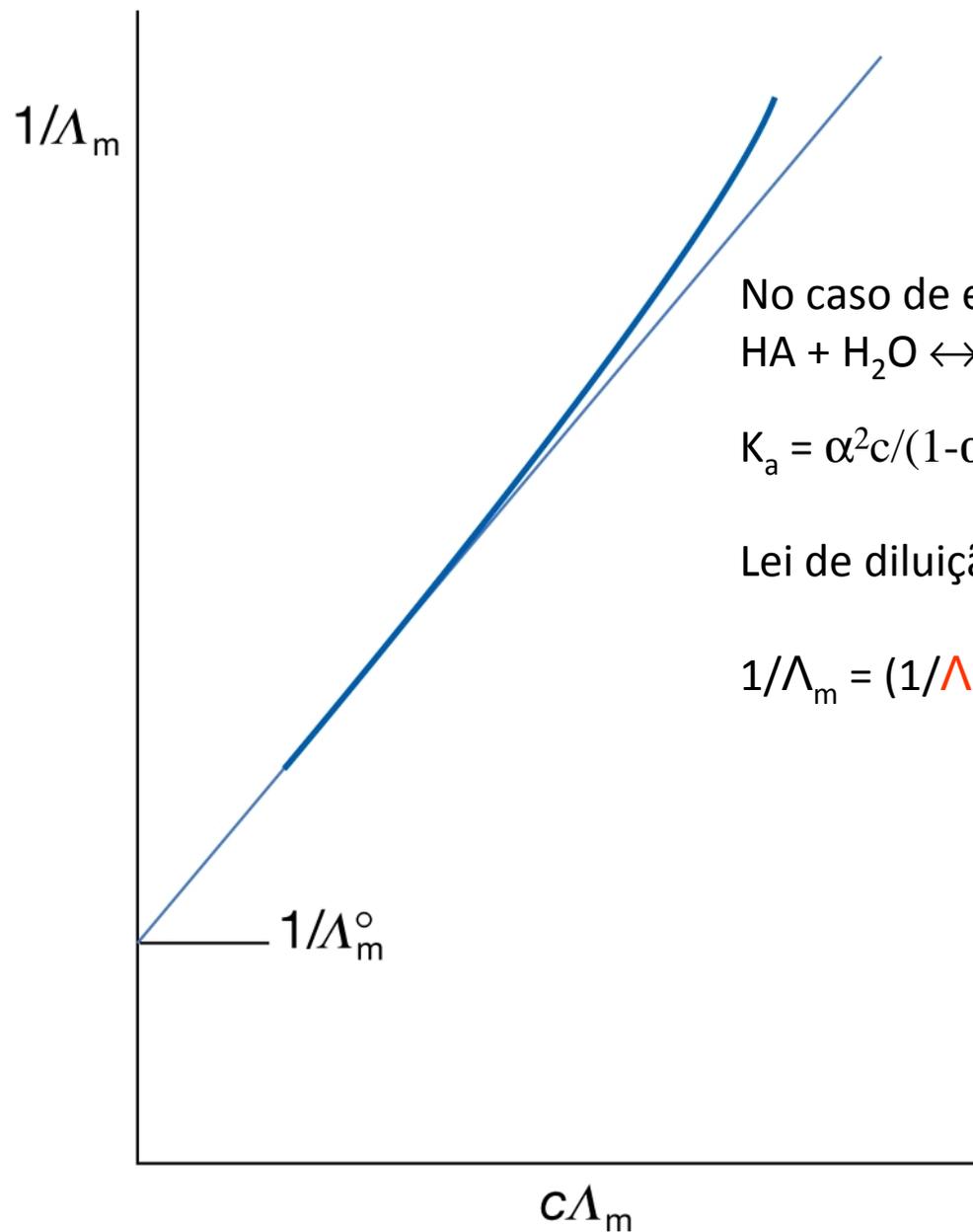


Efeito sobre a condutividade molar  
(teoria de Debye-Huckel-Onsager)

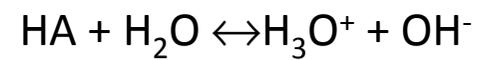


# Eletrólitos fracos

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



No caso de eletrólitos fracos:



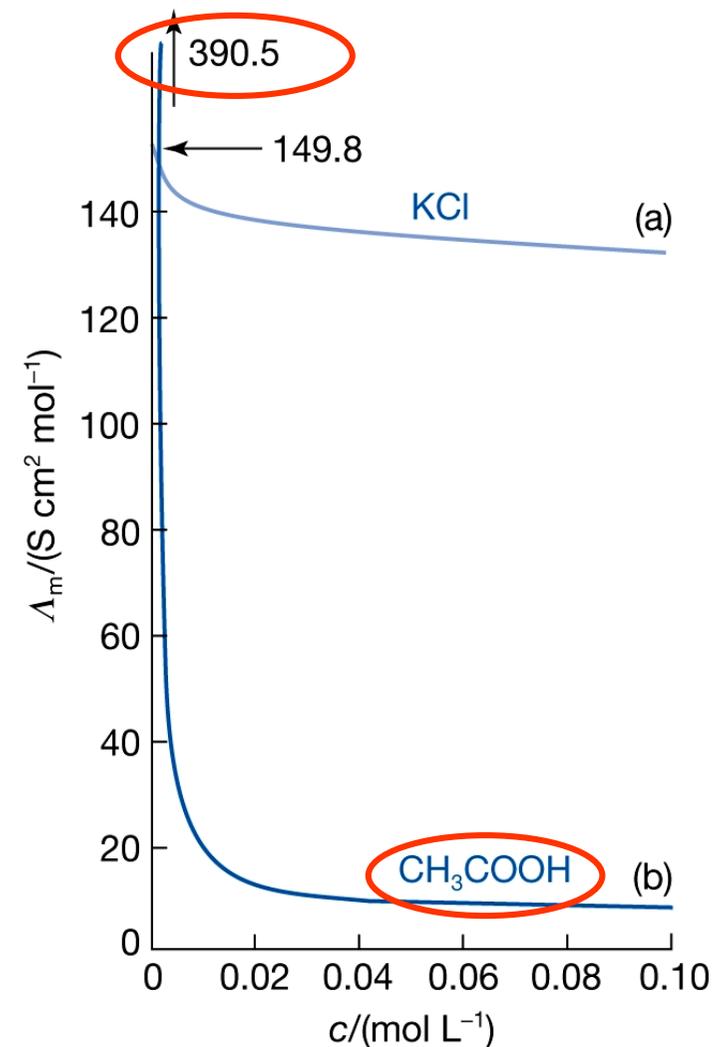
$$K_a = \alpha^2 c / (1 - \alpha)$$

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

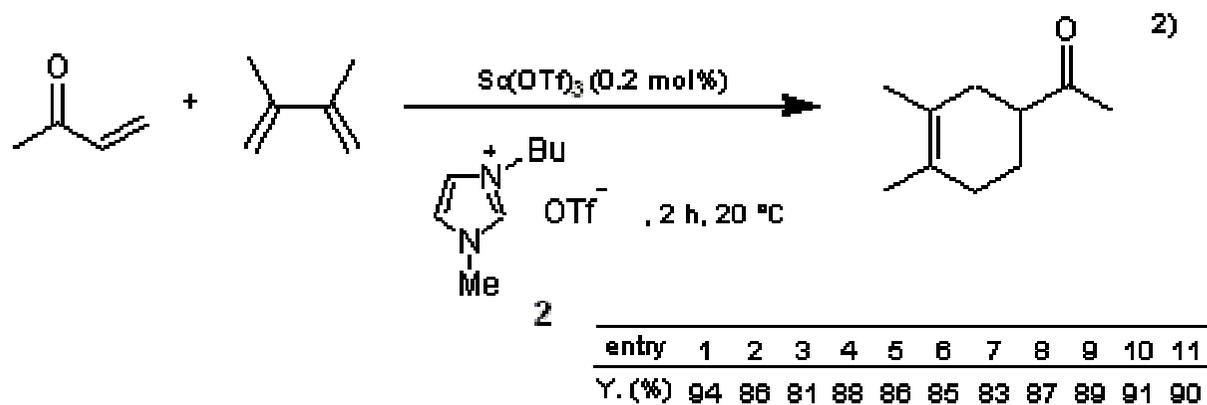
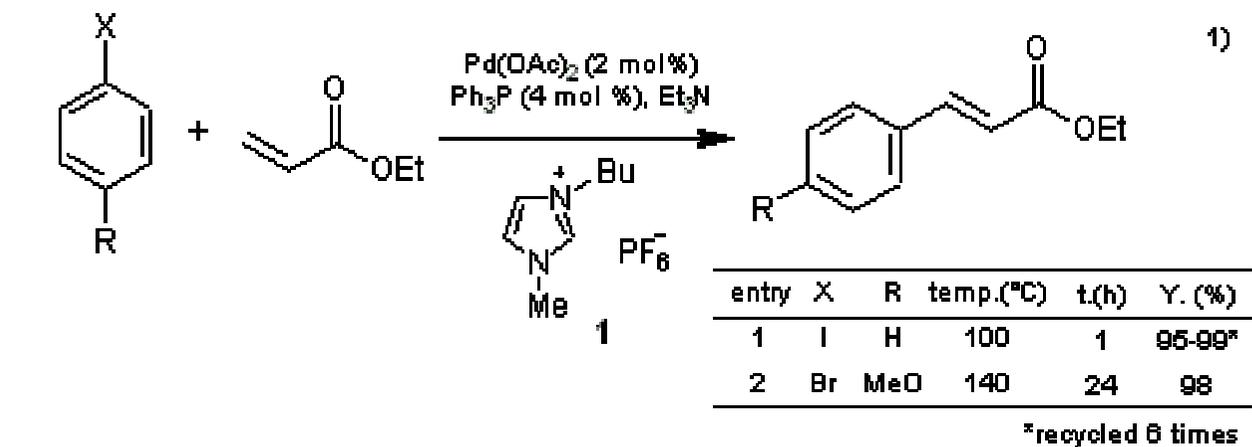
- Condutância:  $G=1/R$   
( $\Omega^{-1}$ , siemens)
- $G=\kappa A/l$  ( $\kappa$  - condutividade - em  $S\ m^{-1}$ )
- $\Lambda_m = \kappa/c$  (em  $S\ m^2\ mol^{-1}$ )
  - Valor típico:  $10\ mS\ m^2\ mol^{-1}$
- Eletrólitos fortes:
  - o (Kohlrausch)  $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - Kc^{1/2}$
  - o  $K$  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.

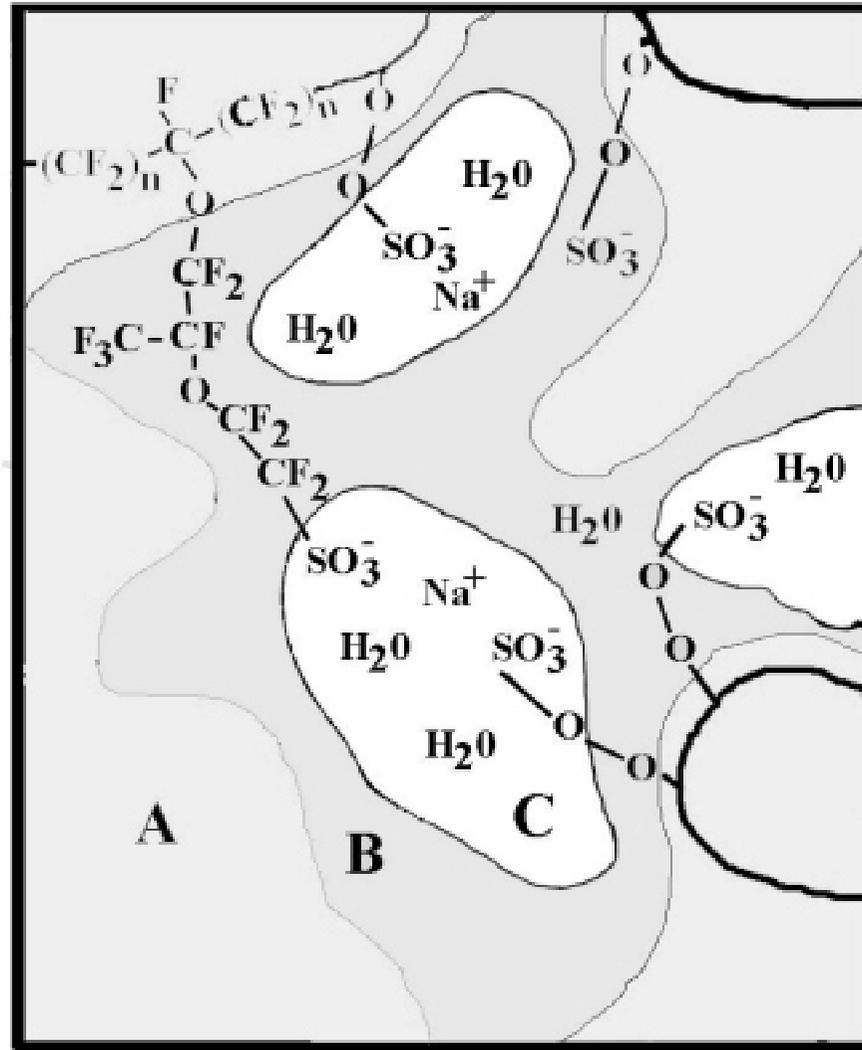


Em uma reação de Diels-Alder, o catalisador pode ser reusado várias vezes.

# Eletrólitos sólidos

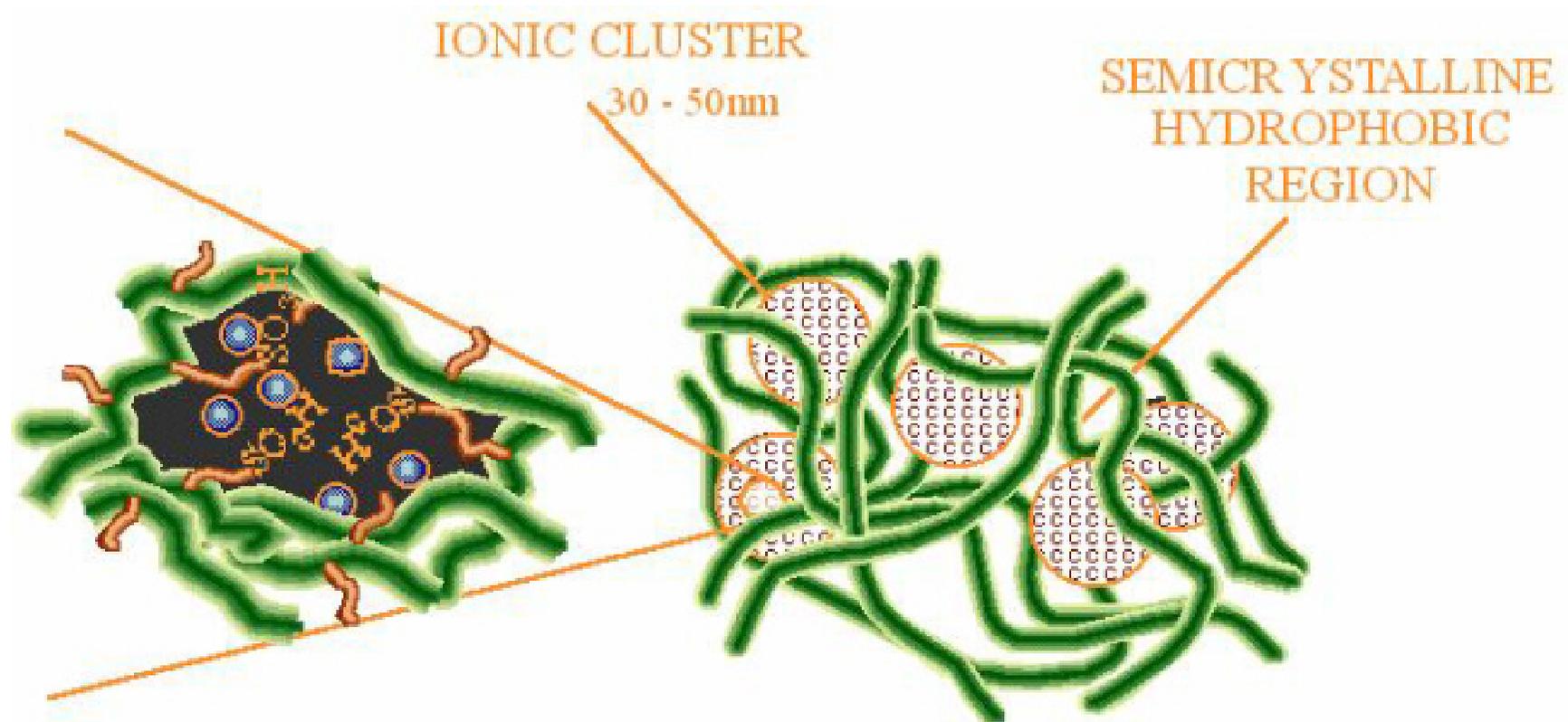
- Sólidos iônicos
  - A condução iônica foi observada por Faraday em sólidos como  $\text{PbF}_2$  e  $\text{Ag}_2\text{S}$ .
  - Tubandt et al. (1921) descobriram  $\text{AgI}$  acima de  $147\text{ }^\circ\text{C}$  transforma-se em uma fase de condutividade  $\sim 1\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ , 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  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ .
  - 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](http://www.nafionstore.com/NAFION_Products_s/6.htm)

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