

Prática 7 – Determinação da condutividade de eletrólitos fortes e fracos e da constante de dissociação de ácidos fracos (ex. ácido acético)

1) Objetivos da aula

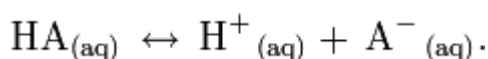
Utilizar adequadamente um condutivímetro. Medir a condutividade de eletrólitos (K_e) fracos e fortes e determinar suas condutividades molares (Λ_m) e suas condutividades à diluição infinita (Λ_∞). No caso de eletrólitos fracos iremos determinar a constante de dissociação ácida (K_a).

2) Introdução

Medidas de condutância elétrica permitem diferenciar eletrólitos fracos e fortes. Eletrólitos fortes seguem a *lei de Kohlrausch* enquanto que eletrólitos fracos são descritos pela *lei de diluição de Ostwald*. Examinando a dependência da condutividade com a concentração é possível determinar a condutividade de eletrólitos a uma diluição infinita e desta forma calcular o grau de dissociação e a constante de dissociação de eletrólitos fracos.

Eletrólito é toda a substância que, dissociada ou ionizada, origina íons positivos (cátions) e íons negativos (ânions), pela adição de um solvente ou aquecimento (ex. $AB \leftrightarrow A^+ + B^-$). Desta forma torna-se um condutor de eletricidade.

Um ácido fraco é um ácido que não ioniza significativamente numa solução; ou seja, se o ácido, representado pela fórmula geral HA , quando dissolvido numa solução aquosa ainda restará uma quantidade significativa de HA não dissociado. Ácidos fracos dissociam como:



As concentrações de equilíbrio de reagentes e produtos são relacionadas pela expressão da **constante de acidez ou constante de dissociação ácida**, (K_a):

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Quanto maior o valor de K_a , mais é favorecida a formação de H^+ e menor o pH da solução. O K_a dos ácidos fracos variam entre 1.8×10^{-16} e 55.5. Ácidos com um K_a menor que 1.8×10^{-16} são ácidos mais fracos do que a água. Ácidos com um K_a maior do que 55.5 são ácidos fortes e quase se dissociam totalmente quando dissolvidos em água. A grande maioria dos ácidos são ácidos fracos. Ácidos orgânicos compõem um grande subgrupo de ácidos fracos. Ácidos orgânicos comuns em um ambiente doméstico incluem o ácido acético encontrado no vinagre, e o ácido cítrico encontrados nas frutas cítricas; ácidos fracos de origem mineral incluem o ácido bórico usado como anti-séptico e o ácido fosfórico presente em bebidas refrigerantes. Outros exemplos são o HCN e o ácido carbônico (H_2CO_3).

A acidez pode também ser expressa pelo índice pK_a :

$$pK_a = -\log K_a = \log 1/K_a$$

Quanto menor o valor de pK_a maior a acidez do ácido.

A **resistência** R de um condutor uniforme com uma seção transversal é proporcional ao comprimento l e inversamente proporcional a seção transversal da área A do condutor, equação 1.

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{A} = \frac{1}{L} \quad \text{Eq.1}$$

A constante da substância ρ , é conhecida como **resistividade** (ou resistência específica) e tem unidade de Ohm vezes metro ($\Omega \text{ m}$). A grandeza κ é a **condutividade** (ou condutância específica) e é o inverso da resistividade, A condutividade para uma solução de eletrólitos, κ , é dada pela Eq. 2, e, no sistema internacional, tem dimensões de $1/\Omega \text{ m} = \text{S/m}$ (Obs. S = Siemen = $1/\Omega$). Em geral nos condutivímetros o valor de κ é dado em $\mu\text{S/cm}$ ou mS/cm . Normalmente usa-se ρ para condutores metálicos e κ para soluções de eletrólitos. A grandeza L é chamada de **condutância**, o inverso da resistência, e sua unidade no sistema internacional é o Siemen.

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{A} = L \frac{l}{A} = L \times y \quad \text{Eq. 2}$$

onde $y = \frac{l}{A}$ é a constante da célula condutométrica e depende da instrumentação utilizada. No sistema internacional y tem unidades de $1/\text{m}$ mas é comum também encontramos seu valor em unidades de $1/\text{cm}$. Em geral os condutivímetros são construídos de tal forma que a constante das células condutométricas valores próximos da unidade.

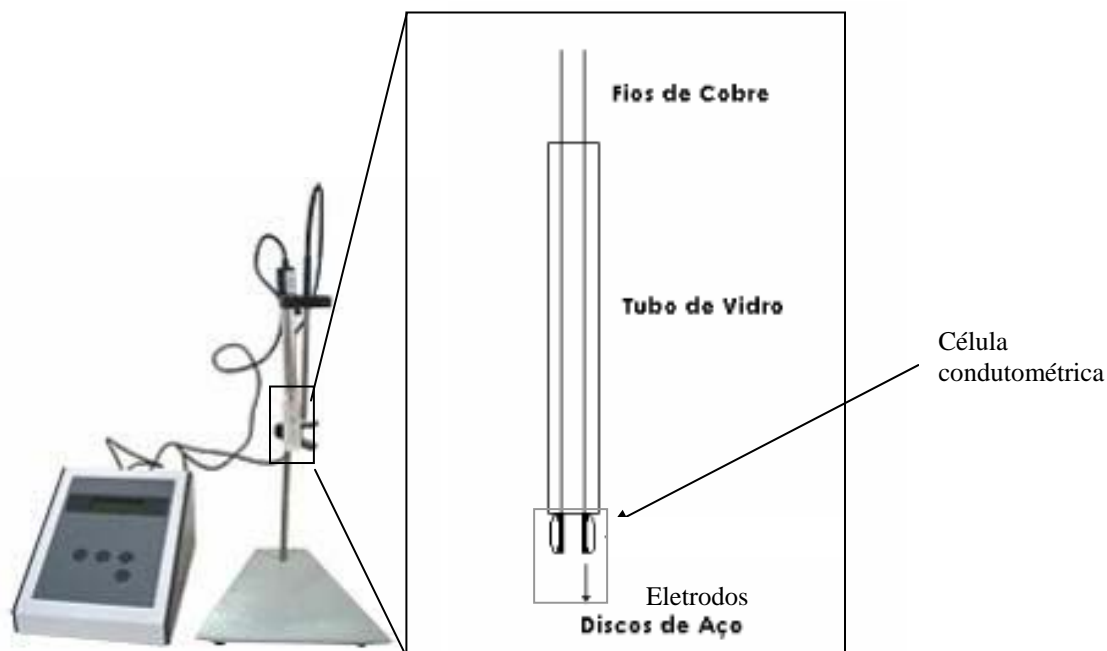


Fig 1- Fotografia de um condutivímetro típico. Diagrama do eletrodo utilizado em medidas condutométricas

A partir da Eq. 2 percebemos que se quisermos conhecer a condutância de uma solução, $L = \kappa / y$, é necessário além de conhecer a condutividade medida κ também conhecermos a constante da célula condutométrica. A célula condutométrica é normalmente calibrada com uma solução de condutividade conhecida (ex. solução padrão que vem junto com o aparelho). A constante da célula, y , normalmente já foi determinada pelo fabricante e pode ser encontrada no manual do aparelho. Contudo com o tempo seu valor pode mudar ligeiramente devido a impurezas adsorvidas nos eletrodos e deve ser verificada sempre que for usada.

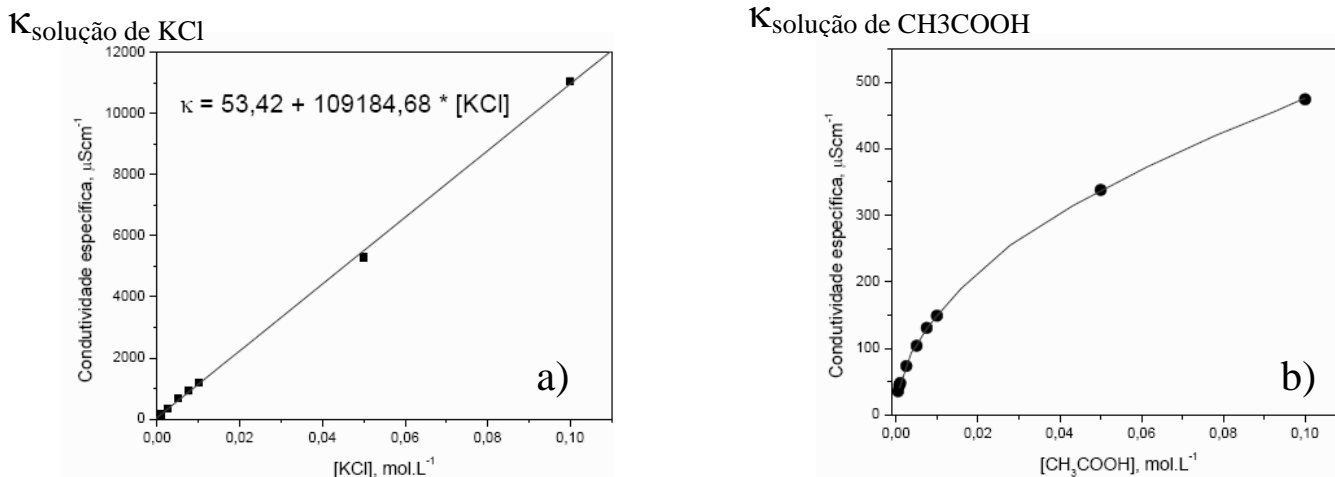
A determinação da condutividade dos eletrólitos, κ_e , pode ser obtida subtraindo-se a condutividade da solução contendo os eletrólitos, $\kappa_{solução}$, da condutividade a água destilada, $\kappa_{água}$, a partir da equação abaixo:

$$\kappa_e = \kappa_{solução} - \kappa_{água} \quad \text{Eq. 2b}$$

Conseqüentemente se quisermos determinar a condutância dos eletrólitos devemos subtrair a condutância da solução contendo os eletrólitos da condutância da água destilada:

$$L_e = L_{solução} - L_{água} = \frac{\kappa_{solução} - \kappa_{água}}{y} \quad \text{Eq. 2c}$$

As Figuras 2a e 2b mostram a dependência da condutividade elétrica medida para um eletrólito forte (KCl) e um eletrólito fraco (ácido acético, CH_3COOH) em função da concentração.



**Fig 2: (a) Condutividade da solução de KCl versus concentração molar.
(b) Condutividade da solução de ácido acético (CH_3COOH) versus concentração molar.**

Uma análise cuidadosa da Fig 2. nos permite afirmar que a condutividade não é a melhor grandeza para se comparar os eletrólitos devido sua forte dependência em relação a concentração dos Fís.-Qui. Exp. 2 – Pratica 7: Condutividade de eletrólitos e constante de dissociação de ácidos fracos

mesmos (mais acentuada no caso dos eletrólitos fortes). Para este propósito é melhor determinar a **condutividade molar** (Λ_m). Esta é determinada a partir da condutividade específica do eletrólito κ_e e da concentração iônica total c (mol/cm³) da substância na solução eletrolítica conforme Eq. 3.

$$\Lambda_m = \frac{1000\kappa_e}{c} \quad \text{Eq. 3}$$

Obs. O valor de 10³ multiplicado na equação é utilizado para transformar a unidade da concentração de mol.L⁻¹ para mol.cm⁻³, pois 1 L= 10³ cm³. Uma análise dimensional da Eq. 3 nos permite encontrar unidade de Λ_m

$$[\Lambda_m] = \frac{[\kappa_e]}{[c]} = \frac{Scm^{-1}}{molcm^{-3}} = Scm^2mol^{-1} = \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$$

Quando examinamos a dependência da concentração na condutividade de eletrólitos observamos que a condutividade basicamente aumenta com a concentração devido ao aumento do número de cargas (íons) em solução. Esta dependência é ilustrada na Fig.2, para o KCl e para o ácido acético (CH₃COOH). Para ambos os tipos de eletrólitos, a medida que a solução torna-se cada vez mais diluída, a condutividade molar aproxima-se de um valor limite Λ_∞ chamado de **condutividade a diluição infinita**.

A dependência da concentração com a condutividade molar em eletrólitos fortes foi definida pela **lei de Kohlrasusch**:

$$\Lambda_m = \Lambda_\infty - \xi\sqrt{c} \quad \text{Eq. 4}$$

onde ξ é um coeficiente experimental é tem dimensão de S (cm⁷ mol³)^{0.5}.

De acordo essa lei, que é **válida para baixas diluições**, se por exemplo, fizemos um gráfico da condutividade molar do KCl versus a raiz quadrada da concentração (Fig 3) e, ajustarmos uma reta aos dados experimentais relacionados às soluções com grande diluição, podemos determinar pelo coeficiente linear o valor de Λ_∞ e a partir do coeficiente angular o valor da constante ξ .

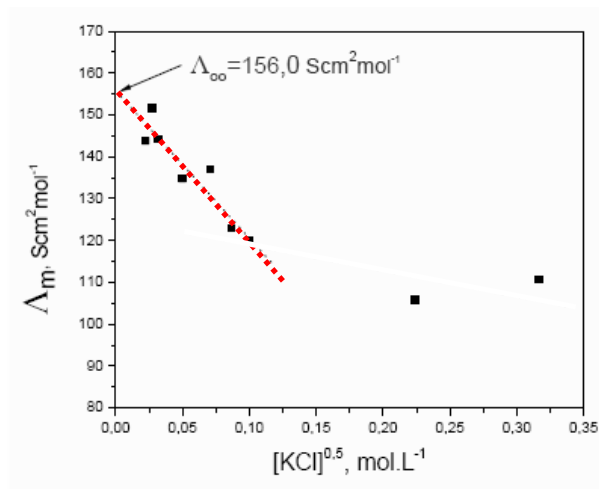


Fig. 3: Condutividade molar do KCl versus a raiz quadrada da concentração (\sqrt{c}).

A lei de Kohlrausch, formulada inicialmente em 1874, também afirma que em diluição infinita, a dissociação do eletrólito é completa e portanto, cada íon liberado contribui para a condutividade do eletrólito. Em outras palavras, a condutividade do eletrólito em diluição infinita é a soma algébrica da condutividade a diluição infinita dos seus constituintes iônicos (λ_{∞}^+ , λ_{∞}^-). Com o aumento da concentração da solução, a lei torna-se inaplicável Kohlrausch por causa do aumento nas interações entre os íons, bem como outros motivos

$$\Lambda_{\infty} = \nu^+ \lambda_{\infty}^+ + \nu^- \lambda_{\infty}^-$$

Nessa equação, λ_{∞}^+ e λ_{∞}^- representam a condutividade a diluição infinita do cátion do anion, respectivamente e, ν^+ e ν^- os coeficientes estequiométricos destes no eletrólito. Segue alguns exemplos: $\Lambda_{\infty}^{KCl} = 1\lambda_{\infty}^{K^+} + 1\lambda_{\infty}^{Cl^-}$, $\Lambda_{\infty}^{H_2SO_4} = 2\lambda_{\infty}^{H^+} + 1\lambda_{\infty}^{SO_4^{2-}}$.

Os eletrólitos fracos não se dissociam completamente e possuem condutividade menor do que eletrólitos fortes. Com o aumento da concentração o equilíbrio de dissociação é deslocado na direção das moléculas não dissociadas. O **grau de dissociação**, α , de eletrólitos fracos é definido a partir do quociente da condutividade molar dividido pela condutividade molar a diluição infinita (Eq. 5).

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{\infty}} \quad \text{Eq. 5}$$

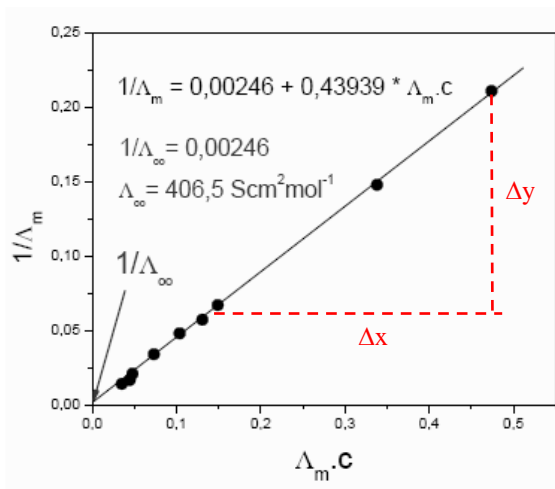
A constante de dissociação ácida, K_a (mol cm^{-3}), de um ácido fraco é definida pela da **lei da diluição de Ostwald**, é dada sob forma aproximada, pela seguinte expressão:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda_m^2 c}{(\Lambda_{\infty} - \Lambda_m) \Lambda_{\infty}} \quad \text{Eq. 6}$$

O valor limite da condutividade molar de eletrólitos fracos à diluição infinita (Λ_{∞}) é alcançada a concentrações extremamente baixas não sendo possível, portanto, fazer-se medidas exatas nestas concentrações. Em consequência, Λ_{∞} não pode ser obtido pelas curvas extrapoladas a partir de os gráficos Λ_m versus \sqrt{c} , para eletrólitos fracos. Nestes casos, a partir da Eq. 6. obtemos uma expressão linear entre o inverso da condutividade, o produto da condutividade molar e a concentração de eletrólitos fracos:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_{\infty}} + \frac{1}{K_a (\Lambda_{\infty})^2} \Lambda_m c \quad \text{Eq. 7}$$

Analisando graficamente esta expressão utilizando $1/\Lambda_m$ versus $\Lambda_m c$, percebemos que a condutividade molar a diluição infinita, Λ_{∞} , pode ser obtida da intersecção da reta com a ordenada $1/\Lambda_m$, pois o coeficiente linear é igual a $1/\Lambda_{\infty}$. Além disso, a partir da análise do coeficiente angular da reta que igual a $1/K_a \Lambda_{\infty}^2$ determinamos o valor da constante de dissociação ácida, K_a . A Figura 4 mostra um gráfico típico com este comportamento para o ácido acético.



$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{1}{K_a (\Lambda_\infty)^2}$$

Fig. 4: Inverso da condutividade molar do ác. acético versus o produto da condutividade molar com a concentração.

3) Procedimento experimental

Materiais e Equipamentos:

- Condutivímetro
- Solução de KCl (1M)
- Solução de ácido acético (1M)
- água destilada.
- Béqueres pequenos diversos.
- Balões volumétricos e pipetas.
- Calculadora e régua.

Considerações importantes sobre as medidas:

- Como faremos medidas absolutas, antes de iniciar os experimentos é necessário calibrar o condutivímetro com a solução padrão (KCl). Verifique se o aparelho está medindo em mS ou μS .
- Medir também a condutividade da água antes de começar as medidas.
- **Importante:** Medir a condutividade das soluções preparadas iniciando sempre com a solução mais diluída e enxaguando (rinsando) o eletrodo com a solução antes das medidas.
- Comece medindo as soluções mais diluídas para diminuir a probabilidade de resíduos retidos na célula condutométrica.
- Antes de anotar o valor da condutividade de uma solução, mergulhar umas 3 ou 4 vezes a célula condutométrica na solução para homogeneizar o conteúdo da solução dentro da célula condutométrica.
- Ao terminar as medidas, lave a célula com água destilada e deixe-a no seu suporte cheio com água. Desligue o aparelho e deixe todo o material utilizado limpo sobre a bancada.

EXPERIMENTO 1) Medidas com eletrólito forte (KCL)

A) Preparar 100 mL de soluções de KCl nas concentrações abaixo a partir da diluição de uma solução concentrada (1 M).

Solução	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
Concentração molar (mol/L)	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0

Preparar a solução #5 (0,1 M), por exemplo, transfira 10 mL da solução estoque 1 M para um balão de 100 mL e completar o volume com água. Use a relação $C_1V_1 = C_2V_2 = C_2(V_1 + V_{ad})$. Lembre-se que o volume V_2 é o volume final da solução igual a 100 mL e V_{ad} é o volume de solvente adicionado. Cuidado para não misturar as soluções. Numere cada uma das soluções.

Obs. Lembre-se de antes de medir a condutividade das soluções medir a condutividade a água destilada e anotar esse valor.

Utilize a tabela a seguir para organizar seus dados experimentais e cálculos.

Solução de KCL	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
Concentração molar (mol/L)	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
Condutividade da solução $\kappa_{solução}$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)							
Concentração c (mol/cm^3)							
Condutividade do eletrólito κ_e ($\mu\text{S}/\text{cm}$)							
Condutividade molar Λ_m ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)							

$$\kappa_{\text{agua}} (\mu\text{S}/\text{cm}) = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\text{constante da célula, } y \text{ (1/cm)} = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\kappa_e = \kappa_{\text{solução}} - \kappa_{\text{agua}}$$

$$\Lambda_m = \frac{1000\kappa_e}{c}$$

Lembrete: $1\text{L} = 10^3 \text{cm}^3$;

B) Descreva o procedimento experimental introduzindo ilustrações e diagramas.

C) Mostre graficamente a dependência da condutividade elétrica nas soluções de KCl com a concentração (ex. Fig 2a). Faça um ajuste linear para caso da solução de KCl e estime o valor da condutividade elétrica de uma solução de KCl 0.08 mol/L.

D) Determine a condutividade molar a diluição infinita Λ_{∞} graficamente para o eletrólitos: KCl (ver Eq. 4 e Fig. 3). *Dica. Usar o coeficiente linear dos ajuste linear aos pontos experimentais.*

E) Calcular o valor médio da condutividade do eletrólito forte KCL (ver Eq. 4 Fig 3). *Dica: utilizar coeficiente angular do ajuste linear aos pontos de grande diluição.*

F) Discuta as leis de Kohlrausch para eletrólitos fortes.

G) Discutir as dificuldades experimentais e erros envolvidos.

H) Que tipo de resíduos químicos foram gerados neste experimento e como foram tratados ou armazenados? Explique.

EXPERIMENTO 2) Medidas com eletrólito fraco (CH₃COOH)

A) Preparar 100 mL de soluções de ácido acético nas concentrações abaixo a partir da diluição da solução concentrada (1 M).

Solução	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
Concentração molar (mol/L)	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0

Obs. Lembre-se de antes de medir a condutividade das soluções medir a condutividade a água destilada e anotar esse valor.

Utilize a tabela a seguir para organizar seus dados experimentais e cálculos.

Solução de CH ₃ COOH	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
Concentração molar (mol/L)	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
Condutividade da solução $\kappa_{soluçãc}$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)							
Concentração c (mol/cm^3)							
Condutividade do eletrólito κ_e ($\mu\text{S}/\text{cm}$)							
Condutividade molar Λ_m ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)							

$$\kappa_{\text{agua}} (\mu\text{S/cm}) = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\text{constante da célula, } y \text{ (1/cm)} = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\kappa_e = \kappa_{\text{solução}} - \kappa_{\text{agua}}$$

$$\Lambda_m = \frac{1000\kappa_e}{c}$$

Lembrete: 1L = 10³ cm³;

B) Mostre graficamente a dependência da condutividade elétrica da solução de CH₃COOH com a concentração (ver Fig. 2b).

C) Determine a condutividade molar a diluição infinita Λ_∞ graficamente para o ácido acético (ver Eq. 7 e Fig. 4). *Dica. Usar o coeficiente linear dos ajuste linear aos pontos experimentais*

D) Determinar a constante de dissociação ácida (K_a) do ácido acético a partir do gráfico $1/\Lambda_\infty$ versus $\Lambda_\infty c$ (ver Eq. 7 e Fig. 4). *Dica: utilizar o coeficiente angular do ajuste linear aos pontos experimentais.*

E) Determinar o grau de dissociação do ácido acético para as várias concentrações utilizando a equação 5.

Solução de CH₃COOH	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
Concentração molar (mol/L)	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
Grau de dissociação α							

F) Para a solução #3 (concentração molar 0,010 mol/L), calcule a constante de dissociação ácida (κ_a) utilizando a Eq. 6. Comparar esse resultado com o do item D).

G) Discuta a lei de Ostwald para eletrólitos fracos.

H) Discutir as dificuldades experimentais e erros envolvidos.

I) Que tipo de resíduos químicos foram gerados neste experimento e como foram tratados ou armazenados. Explique.

4) Dados da literatura para comparação (valores de referência)

$$\Lambda_{\infty HAc} = 390,5 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

$$\Lambda_{\infty KCl} = 149,86 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Condutância Equivalente em Diluição Infinita do Ácido Acético em função da temperatura

Conductivities of Waters @ 25 °C

	Conductivity	Resistivity
Absolute Pure Water	0.055 $\mu\text{S/cm}$	18.3 Megohm/cm
Distilled Water	0.5 $\mu\text{S/cm}$	2.0 Megohm/cm
Demineralised Water	5 $\mu\text{S/cm}$	200 Kilohm/cm
Electricity Gen. Boiler	5 $\mu\text{S/cm}$	200 Kilohm/cm
Condensate	5 - 75 $\mu\text{S/cm}$	Rarely Used
Cairns Water Supply	40 $\mu\text{S/cm}$	"
Brisbane (Wivenhoe)	450 $\mu\text{S/cm}$	"
Oakey (Qld) Supply	1500 $\mu\text{S/cm}$	"
Cooling Towers	500 - 3000 $\mu\text{S/cm}$	"
Ind. Boilers	2500 - 5000 $\mu\text{S/cm}$	"

TEMP. (°C)	CONDUTÂNCIA $\Lambda_{\infty HAc}$ (S cm ² / normal)
18	349
19	355
20	361
21	366
22	372
23	378
24	384
25	390,5
26	396
27	402
28	408
29	414
30	419

Condutividade molar a diluição infinita de cátions e ânions.

Cation	λ° (S-cm ² /mol)	Anion	λ° (S-cm ² /mol)
H ⁺	349.6	OH ⁻	199.1
Li ⁺	38.7	F ⁻	55.4
Na ⁺	50.10	Cl ⁻	76.35
K ⁺	73.50	Br ⁻	78.1
Rb ⁺	77.8	I ⁻	76.8
Cs ⁺	77.2	NO ₂ ⁻	71.8
Ag ⁺	61.9	NO ₃ ⁻	71.46
NH ₄ ⁺	73.5	ClO ₃ ⁻	64.6
		ClO ₄ ⁻	67.3
		IO ₄ ⁻	54.5
		HCO ₃ ⁻	44.5
		H ₂ PO ₄ ⁻	57
		HSO ₃ ⁻	50
		HSO ₄ ⁻	50
		HC ₂ O ₄ ⁻	40.2
		HCOO ⁻	54.6
		CH ₃ COO ⁻	40.9

5) Referências bibliográficas e literatura adicional

- Ball D. W., 2005, Físico-química vol 1, Capítulo 8, Thomson.
- Russel, J. B., Química Geral - vol. 1, Makron Books.
- Constantino, M.G., da Silva G. V. J., Donate P. M. 2004, "Fundamentos de Química experimental", Editora EdUsp, São Paulo
- Roteiro experimental do curso de Físico-Química Experimental da UFRJ.
- Castelan, G. W. 2008, Fundamentos de Físico-Química, Editora LTC, Rio de Janeiro.
- Atkins, P.W.; Físico-Química - Vol. 1, Editora LTC, Rio de Janeiro.
- Moore, W.J.; Físico-Química, Ed. Edgard Blucher, SP, Vol. 2 , pg. 394-399, 1976
- Van Holde, K. E.; Bioquímica Física, Ed. Edgard Blucher, SP, pg. 93-99, 1975.
- Lou Coury, 1999, *Current Separations 18:3, Conductance Measurements Part 1: Theory*
<http://www.currentseparations.com/issues/18-3/cs18-3c.pdf>

Simulação on-line:

<http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/kits/conductivitysimulation3.html>