

ESTUDO CINÉTICO DE UMA REAÇÃO

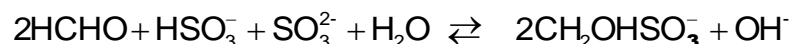
INTRODUÇÃO.

A velocidade de uma reação pode ser estudada acompanhando-se como a concentração de uma das espécies presentes varia ao longo do tempo. Pode-se, então, escrever equações cinéticas associadas a essas velocidades de formação de produtos ou desaparecimento de reagentes. O tempo pode ser monitorado facilmente através de um cronômetro comum, mas e as concentrações? Na prática, devemos ter em mente que não é possível, de uma forma direta, ter acesso a essas grandezas. Assim, o que pode ser monitorado realmente são propriedades relacionadas de alguma forma às concentrações. É comum, portanto, o acompanhamento da variação de pressão em reações que envolvam gases, da absorvância de espécies coloridas produzidas ou consumidas, da condutividade de reações envolvendo íons, etc. É necessário, porém, que cada sistema reacional seja considerado singularmente, e a forma de estudo seja cuidadosamente escolhida. No presente experimento, verificaremos como as informações cinéticas convencionais podem ser obtidas a partir de uma medida não usual.

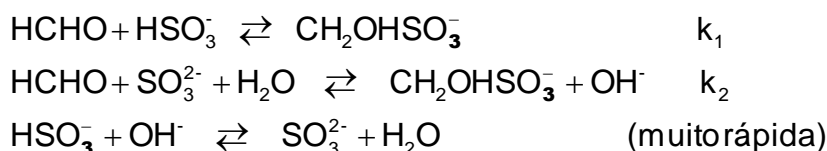
OBJETIVOS E DISCUSSÃO TEÓRICA.

Há reações químicas que devido às suas características cinéticas tornaram-se conhecidas como "reações relógio". São sempre processos complexos nos quais uma mudança (normalmente visual) ocorre por conta de uma reação lenta que só se processa em extensão razoável quando uma outra reação muito mais rápida e em paralelo cessa. O controle dessa reação rápida através de reagentes limitantes permite alterar o tempo em que se dá a mudança.

No experimento em questão vamos trabalhar com a "reação relógio de formaldeído". A reação complexa pode ser escrita:



De acordo com Wagner (3), têm lugar as seguintes reações:



k_1 é cerca de vinte vezes maior que k_2 e para fins práticos, a terceira reação é instantânea. Somando a isso o fato de que o bissulfito está em grande excesso em relação ao sulfito, podemos considerar a segunda reação como etapa determinante da velocidade. Note ainda que só quando todo o bissulfito for consumido é que a concentração de hidroxila aumentará no meio reacional.

Para estudar essa reação, trabalharemos sempre misturando uma solução de formaldeído com igual volume de uma solução de sulfito/bissulfito. A diferentes amostras adicionaremos diferentes quantidades de água e mediremos o tempo transcorrido até que a uma mudança se processe. Essa mudança será a viragem de um indicador ácido-base que, ocorrendo em um determinado pH, indicará sempre uma mesma quantidade de íons hidroxila formada. Aumentando ou diminuindo a concentração de bissulfito podemos tornar maior ou menor o tempo de viragem.

A lei cinética para esse processo pode então ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k_2 [\text{HCHO}] [\text{SO}_3^{2-}]$$

$$\frac{d[\text{OH}^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]} = k_2 [\text{HCHO}] dt$$

como $[] = n/V_t$

$$\frac{dn_{OH^-}}{n_{SO_3^{2-}}} = \frac{k_2 n_{HCHO} dt}{V_t}$$

integrando, temos:

$$\int_{n_i}^{n_f} \frac{dn_{OH^-}}{n_{SO_3^{2-}}} = \int_0^t \frac{k_2 n_{HCHO} dt}{V_t}$$

$$\frac{\Delta n_{OH^-}}{n_{SO_3^{2-}}} = \frac{k_2 n_{HCHO} t}{V_t}$$

$$t = \frac{\Delta n_{OH^-}}{n_{SO_3^{2-}} n_{HCHO} k_2} V_t$$

$$t = k_{exp} \cdot V_t \quad \text{como} \quad V_t = V_{fixo} + V_{\text{água}}$$

$$t = k_{exp} \cdot V_{fixo} + k_{exp} \cdot V_{\text{água}}$$

Podemos esperar, assim, que o tempo de reação, i.e., o tempo para que o indicador vire seja função linear do volume de água adicionado dentro das condições experimentais impostas. O objetivo da primeira parte dessa experiência é verificar (ou não ?) a validade dessa relação e, em consequência, do mecanismo proposto.

Na segunda parte desse experimento temos por objetivo calcular a energia de ativação do processo. Para isso serão medidos os tempos de reação para uma determinada combinação a diferentes temperaturas.

PARTE EXPERIMENTAL.

Parte A.

Prepare duas soluções aquosas como segue:

solução A:

- * $Na_2SO_3 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$
- * $NaHSO_3 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$
- * gotas de solução etanólica de fenolftaleína

solução B:

- * $HCOH = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$

Prepare seis combinações com 30 mL de solução A + 30 mL de solução B + x mL de água, onde $x = 0, 20, 40, 60, 80$ e 100 . Meça os tempos de reação para cada combinação, disparando o cronômetro no momento da mistura.

CUIDADOS:

- * A solução A decompõe-se fácil e continuamente pela liberação de SO_3 . Para evitar que isso interfira nos resultados, prepare-a o mais próximo possível do momento de uso, seja rápido e mantenha o frasco muito bem fechado.
- * Assegure-se que a temperatura não sofra variações consideráveis no decorrer das medidas.

Parte B.

Para essa parte da experiência prepare combinações iguais contendo 30 mL de solução A + 30 mL de solução B + 50 mL de água. Como na etapa anterior, meça os tempos de reação a diferentes temperaturas (4 ou 5, com diferenças não inferiores a 3 graus Celsius) procurando não ultrapassar a temperatura de 25-30 graus Celsius. Termostatize as soluções antes de misturá-las e durante o tempo de medida. Através de um gráfico de $\ln \text{ tempo} = f(T)$, proponha uma equação relacionando tempo de reação e temperatura.

Com os dados obtidos nas partes A e B, tente verificar a validade ou não da linearidade da relação proposta, justificando as eventuais concordâncias ou discordâncias. Calcule, também, o valor da constante experimental k .

QUESTÕES:

Procure pensar criticamente sobre os seguintes pontos e discutí-los:

1. Como poderíamos fazer para que o tempo de reação se tornasse maior (sem alterar a quantidade de água adicionada)?
2. Caso haja decomposição da solução de sulfito/bissulfito, que efeito isso causaria nos valores finais medidos? Deixaríamos de ter uma relação linear entre $V_{\text{água}}$ e tempo?
3. Poder-se-ia utilizar outro indicador que não fosse a fenolftaleína?
4. Levando-se em consideração que a viragem do indicador é função do pH e na expressão utilizada temos pOH^- , qual o erro causado por essa aproximação?
5. Por que na parte B do experimento não se deve elevar muito a temperatura? Que tipo de erros (em que sentido) isso causaria?
6. Tente traçar o gráfico $\ln \text{ tempo} = f(1/T)$. Esse gráfico é equivalente ao gráfico de Arrhenius ($\ln k = f(1/T)$)? Pode-se através dele obter a energia de ativação dessa reação? Discuta.

BIBLIOGRAFIA:

1. B. H. Maham, "Química, um Curso Universitário", 1970, Edigar Blucher Ed.
2. S. J. Formosinho, "Fundamentos de Cinética Química", 1983, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
3. R. L. Barret, J. Chem. Ed. 32, 78 (1955).