INVERSÃO DA SACAROSE - POLARIMETRIA

OBJETIVOS

Determinar a constante de velocidade para uma reação de primeira ordem, utilizando métodos polarimétricos.

INTRODUÇÃO

A reação de inversão da sacarose pode ser representada por:

$$S + H_2O \xrightarrow{H^+} G + F$$

onde **S** é sacarose, **G**, glicose e **F**, frutose. A velocidade de consumo de sacarose é

$$-\frac{d[S]}{dt} = \boldsymbol{k'}\,[S][H_2O][H^+]$$

Trabalhando-se com excesso de água, sua variação de concentração é desprezível, de modo que a concentração de água, $[H_2O]$, pode ser considerada constante. Como o ácido é catalisador, $[H^+]$ é constante. Logo, estas duas concentrações podem ser englobadas na constante de reação.

$$\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k'}\,[H_2 0][H^+]$$

$$-\frac{d[S]}{dt} = \boldsymbol{k}[S]$$

Obtido ***k***, pode-se obter ***k'***, desde que se conheça a concentração do ácido.

Como na prática se mede a concentração do reagente em função do tempo e não a sua velocidade de consumo, é conveniente integrarmos a equação diferencial acima:

$$\frac{d[S]}{[S]} = -\boldsymbol{k}dt$$

$$\int_{S_0}^{S} \frac{d[S]}{[S]} = -\boldsymbol{k}\int_0^t dt$$

Integrando entre o tempo zero e um tempo t qualquer e, portanto, entre a concentração inicial $\mathbf{[S_0]}$ e a concentração no tempo t, **[S]**, obtem-se

$$\mathbf{ln[S] = ln[S]_0 - \boldsymbol{k}t}$$

Verifica-se que o gráfico do logaritmo da concentração de sacarose em função do tempo é uma reta, cujo coeficiente angular fornece a constante de velocidade da reação ***k***.

Medir diretamente a concentração de um reagente, por exemplo, através de uma titulação, é complicado. A medida de uma grandeza física proporcional a concentração é mais conveniente, pois geralmente é mais rápida e não perturba o sistema, já que não é necessário retirar alíquotas para titular.

Como a sacarose é oticamente ativa, pode-se medir o ângulo de rotação do plano de vibração da luz polarizada provocada pela solução de sacarose. Acontece, porém, que os produtos da reação, glicose e frutose, também são oticamente ativos, de modo que o ângulo de rotação do plano de vibração da luz polarizada medido não é devido apenas à sacarose, mas também a esses produtos. Em consequência, o ângulo de rotação no final da reação quando toda a sacarose foi consumida, não é zero, como acontece com a concentração, mas tem certo valor, devido à atividade ótica dos produtos. A sacarose é dextrogira e a mistura de produtos, levogira - o que explica a expressão inversão da sacarose: no início da reação o plano de luz polarizada é girado para a direita e no final, para a esquerda.

Para se obter uma grandeza proporcional à concentração de sacarose, é preciso subtrair do ângulo de rotação medido aquele ângulo residual do fim da reação, ou seja o ângulo no tempo infinito. Assim, a concentração de sacarose no tempo t é proporcional à diferença entre o ângulo α medido no tempo t e o ângulo medido no tempo infinito, α_∞.

$$\mathbf{[S]} \propto \alpha - \alpha_\infty$$

Analogamente, a concentração inicial de sacarose é

$$[S]_0 \propto \alpha_0 - \alpha_\infty$$

onde α_0 é o ângulo no tempo zero. Substituindo estas expressões na equação da velocidade obtém-se

$$\ln(\alpha - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - k\,t$$

o que mostra que o gráfico de $\ln(\alpha - \alpha_\infty)$ em função do tempo é uma reta, cujo coeficiente angular fornece a constante de velocidade da reação. O coeficiente linear fornece α_0, que, portanto, não precisa ser medido experimentalmente. Porém, é necessário medir α_∞.

Medir α_∞ nem sempre é fácil. A reação pode ser muito lenta, tornando impraticável esperar que se complete. Podem ocorrer reações secundárias suficientemente lentas para não interferirem nas medidas iniciais, cujos produtos alteram a medida no tempo que é infinito para a reação de interesse. Por isso procuraram-se métodos que dispensassem a medida no tempo infinito. Um deles é chamado **Método de Guggenheim**.

Outra estimativa de α_∞ pode ser obtida lembrando-se que as relações entre α_0 **e** α_∞ são fáceis de se obter através de uma **mistura equimolecular dos poderes rotatórios específicos** da glicose e frutose. A razão entre a concentração inicial e a final é igual à razão entre a massa molar de sacarose e a massa molar equimolecular de glicose e frutose.

PROCEDIMENTO

Preparar uma solução de sacarose, que contenha 10g de sólidos em 50 mL de água, filtrando-a, se necessário, para que fique perfeitamente límpida. Separe 25 mL desta solução em um erlenmeyer e 25 mL de ácido clorídrico 2M em outro erlenmeyer e coloque para termostatizar. O tubo padrão do polarímetro também deve ser mantido termostatizado durante todo o procedimento. Zerar o aparelho polarímetro utilizando água destilada.

Logo que os dois reagentes estiverem à temperatura desejada, deve-se juntá-los rapidamente. Prosseguindo, deve-se lavar rapidamente o tubo do polarímetro com um pouco desta solução e depois enchê-lo de modo que não fiquem bolhas de ar. Colocá-lo no polarímetro e proceder às medidas de rotação do plano de luz polarizada. As primeiras leituras devem ser tomadas com um intervalo de tempo pequeno, que poderá ser espaçado à medida que as variações de rotação forem diminuindo. O acompanhamento das leituras deve ocupar um período suficiente para delimitar adequadamente o comportamento exponencial da curva, ou até que a leitura atinja um valor aproximadamente constante.

BIBLIOGRAFIA

- F. Daniels et al. “Experimental Physical Chemistry”, International Student Edition - McGraw-Hogakusha - 6tMcGraw- Hogakusha - 6th ed. (1962).
- J.L. Latham, “Cinética Elementar de Reação”, Ed. Edgard Blücher (1974).
- O. Levenspiel, Engenharia das Reações Químicas, Ed. Edgard Blücher (1974).