Um Curso Prático de Cinética Química

1. Estudo condutimétrico e espectrofotométrico comparativo da reacção de metanólise do *t*-BuI *

Filomena E.L. Martins ^a
Raquel M.C. Gonçalves ^a

O primeiro objectivo geral do ensino da Cinética Química num curso universitário é o de habilitar os alunos à determinação de velocidades específicas de sistemas reaccionais concretos; o último, de os tornar aptos a propor mecanismos que descrevam eficazmente o comportamento cinético dos sistemas.

Aulas práticas, de conteúdo criteriosamente seleccionado, constituem o suporte para a concretização destes objectivos. Nesse sentido, parece-nos importante familiarizar os alunos com vários tipos de reacções, processando-se em diferentes meios e cujas evoluções cinéticas possam ser acompanhadas por diversas vias.

A obtenção de valores de velocidade específica para um sistema reaccional determinado, em igualdade de condições experimentais (concentração, temperatura, pressão, etc.), utilizando mais de um método e de uma técnica, permite, além da satisfação do primeiro objectivo geral, proceder a uma análise comparativa dos resultados e avaliar a relevância dos métodos e técnicas para o sistema particular em estudo.

Reacções escolhidas para este fim devem ter um mecanismo reaccional suficientemente bem esclarecido, os reagentes devem existir comercialmente, a preço módico com um grau de pureza elevado (ou serem facilmente purificáveis) e o apetrechamento laboratorial indispensável à obtenção dos resultados cinéticos deve ser de uso comum.

De acordo com os requisitos enunciados, apresenta-se uma proposta de aula prática que consiste no estudo condutimétrico e espectrofotométrico comparativo da reacção de metanólise do 2-iodo-2-metilpropano (iodeto de butilo terciário: *t*-BuI) (1).

Esta reacção, e de um modo geral qualquer reacção dos halogenetos de alquilo terciário em água e em solventes hidroxílicos de elevada constante dieléctrica, é exemplo típico de comportamento S_N1 e pode ser descrita por um mecanismo do tipo:

para o qual a velocidade é dada por:

$$v = -\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CI}]}{dt} = k [(\text{CH}_3)_3\text{CI}] = k [\text{HI}]$$

A correspondente velocidade específica, k , pode ser determinada, com facilidade, a partir de medidas de concentração (ou de uma propriedade com ela relacionada) do reagente e/ou do produto.

A implementação desta proposta de aula pressupõe a definição de conteúdos programáticos, de objectivos específicos e de uma distribuição horária conveniente; implica, ainda, a apresentação de uma estratégia, sob a forma de um protocolo orientador para o aluno, e o levantamento dos recursos de material, equipamento e reagentes necessários. Estes aspectos, bem como a aplicação a um caso concreto, serão em seguida enumerados.

1. CONTEÚDOS PROGRAMÁTICOS

- Lei de velocidade integrada para reacções irreversíveis de 1.^a ordem.
- Métodos de intervalo de tempo constante para reacções irreversíveis de 1.^a ordem. (Método de Guggenheim e de Kezdy-Swinbourne) (2).
- Mecanismo das reacções de solvólise dos halogenetos de butilo terciário (1-3).

2. OBJECTIVOS ESPECÍFICOS

- Opera as técnicas condutimétrica e espectrofotométrica para fins cinéticos e de identificação.
- Calcula velocidades específicas da metanólise do *t*-BuI, utilizando a lei de velocidade integrada para reacções irreversíveis de 1.^a ordem e os métodos de Guggenheim e de Kezdy-Swinbourne. Usa análise de regressão linear.
- Avalia a relevância dos métodos e técnicas utilizados na determinação de velocidades específicas para a reacção em estudo.

3. DURAÇÃO PREVISTA

- Introdução teórica: 2 h.
- Introdução e revisão de conceitos, métodos e técnicas envolvidas na determinação experimental e no cálculo da velocidade específica. Algumas considerações sobre o mecanismo das reacções de solvólise de halogenetos de alquilo terciário e sobre a aplicação das técnicas condutimétrica e espectrofotométrica à reacção em estudo (4,5).
- Execução experimental
- Utilização da técnica condutimétrica: 4 h.
- Utilização da técnica espectrofotométrica: 4 h.
- Discussão dos resultados: 2 h.

* Este artigo resume parte do relatório da prova de Aptidão Pedagógica de Filomena E.L. Martins, realizado em 88/3/18, na Faculdade de Ciências de Lisboa, ao abrigo do Estatuto da Carreira Docente Universitária.

^a CECUL, Faculdade de Ciências de Lisboa, Calçada Bento da Rocha Cabral, 14, 1200 Lisboa.

4. PROTOCOLO ORIENTADOR

1. **Título:** ESTUDO CONDUTIMÉTRICO E ESPECTROFOTOMÉTRICO DA REACÇÃO DE METANÓLISE DO *t*-BuI

2. **Objectivos:** Determinação da velocidade específica da metanólise do *t*-BuI, por condutimetria e espectrofotometria e por aplicação directa da lei de velocidade integrada para reacções irreversíveis de 1.^a ordem e métodos de intervalo de tempo constante.

3. **Condições experimentais:** [*t*-BuI] = 0,01 mol dm⁻³; solvente = metanol; T = 40,0 °C.

4. **Realização experimental:**

Parte I — Condutimetria

Coloque o termóstato à temperatura requerida, assegurando que as oscilações de temperatura não sejam superiores a 0,05 °C. Encha um balão de 50 cm³ com o solvente e coloque-o a termostatar durante cerca de 15 minutos, juntamente com uma célula de condutividade, previamente coberta com folha de alumínio para se evitar o posterior contacto da solução reaccional com a luz. Adicione ao balão, rapidamente, a quantidade de *t*-BuI necessária para obter a solução na concentração desejada. Inicie a contagem do tempo a meio da adição. Agite vigorosamente e transfira a solução, assim preparada, para a célula de condutividade (evite o contacto com o ar). Rolhe bem a célula.

Aguarde que se estabeleça o equilíbrio térmico (alguns minutos) e inicie as leituras de condutância, em intervalos regulares de 30 s.

Verifique, periodicamente, a temperatura do banho. Siga a reacção até perto do patamar.

Após o termo do ensaio, lave a célula de condutividade, passando-a 3 ou 4 vezes por etanol e, finalmente, pelo solvente utilizado. Repita o ensaio.

Parte II — Espectrofotometria

Regule o termóstato do espectrofotómetro para a temperatura requerida.

a) Identificação

Prepare soluções 0,01 mol dm⁻³ de *t*-BuI, KI, I₂ e KI e I₂ em metanol. Trace os espectros das soluções entre 200 e 600 nm. Para isso, transfira, rapidamente, cerca de 2 cm³ de cada uma das soluções para a célula de absorção. Tape a célula, cubra a tampa com parafilme e introduza-a no compartimento do espectrofotómetro. Use o solvente como branco.

Identifique o pico característico do *t*-BuI.

b) Reacção

Siga a reacção de metanólise do *t*-BuI por medidas de absorvância ao comprimento de onda a que corresponde o pico de máxima absorção deste composto, até que os valores se apresentem aproximadamente constantes.

Repita o ensaio depois de lavar a célula várias vezes com etanol, secá-la e passá-la pelo solvente a utilizar.

c) Curva de calibração

Verifique que o comprimento de onda do pico característico do *t*-BuI é praticamente independente da temperatura, na gama [0-40 °C].

Prepare 200 cm³ de uma solução 0,01 mol dm⁻³ de *t*-BuI em MeOH. Conserve-a em gelo. A partir dela, prepare, em balões de 50 cm³, várias soluções de

acordo com os seguintes factores de diluição: 1:4, 2:3, 1:1, 3:2, 4:1, e 1:10. Utilize metanol previamente arrefecido.

Determine as absorvâncias correspondentes a cada uma destas soluções ao comprimento de onda de identificação.

5. Análise dos resultados:

Parte I

1 — Represente graficamente a condutância, G_t , e $\ln |G_{t+\Delta t} - G_t|$ em função do tempo, t , G_t em função de $G_{t+\Delta t}$, depois de escolher um período de tempo constante, Δt , conveniente. Analise, criticamente, estes gráficos.

2 — Estime os valores da velocidade específica, k , e respectivos desvios padrão, σ_k , aplicando uma regressão linear simples aos pontos dos gráficos correspondentes aos dois métodos de intervalo de tempo constante. Compare os resultados obtidos.

Parte II

1 — Trace o gráfico de absorvância, A , em função de t e a curva de calibração de A em função da concentração, c . Analise o tipo de relação existente entre A e c e utilize análise de regressão linear múltipla para estimar os parâmetros ajustáveis à curva, se achar conveniente.

2 — Transforme os valores de A reacionais em valores de c e represente graficamente $\ln c$ em função de t , se necessário.

3 — Com base na lei de velocidade integrada para reacções irreversíveis de 1.^a ordem, estime k e σ_k para os dois ensaios, aplicando regressão linear simples. Compare os valores obtidos.

Parte III

1 — Justifique a não exposição ao ar e à luz da solução reaccional.

2 — Apresente razões para a lavagem das células ser feita com etanol e não com água.

3 — Justifique por que a curva de calibração foi feita com as soluções a baixa temperatura.

4 — Identifique os vários picos observados nos espectros não reacionais.

5 — Discuta, criticamente, os valores de k obtidos pelo método de Guggenheim e de Kezdy-Swinbourne, por um lado, e por condutimetria e espectrofotometria, por outro. Tome em consideração as características de cada método e as condições de aplicabilidade de cada técnica.

6. Bibliografia:

- K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", 3.^a ed., Harper and Row, New York, 1987.
- L. Albuquerque e R. Gonçalves, "Cinética Química", Escolar Editora, Lisboa, 1986.
- J. Robbins, "Ions in Solution", Clarendon Press, Oxford, 1972.
- D.A. Skoog and D.M. West, "Analytical Chemistry", Saunders Sunburst Series, 3.^a ed., Philadelphia, 1980.
- H.H. Jaffé and M. Orchin, "Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley and Sons, New York, 1970.
- P.R. Bevington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", McGraw-Hill, New York, 1966.

5. RECURSOS

— Material

- células de condutividade
- células de absorção de sílica vítrea transparente

- . balões, pipetas e pompettes
- . parafilme e folha de alumínio
- Equipamento
 - . ponte de condutâncias
 - . espectrofotômetro de visível e ultra-violeta
 - . termóstato
 - . termômetro de décimas
 - . cronômetro
- Reagentes
 - . 2-iodo-2-metilpropano (*t*-BuI)
 - . metanol (% água <0,02)
 - . iodo
 - . iodeto de potássio

6. EXEMPLO

A solvólise do *t*-BuI em metanol, a 40 °C foi seguida por medidas de condutância. Nas Figuras 1 a 3 estão representadas as variações de G_t e $\ln |G_{t+\Delta t} - G_t|$ com t e G_t com $G_{t+\Delta t}$ ($\Delta t = 540$ s). Os espectros de visível e ultra-violeta, correspondentes às soluções de *t*-BuI, KI, I_2 e KI e I_2 em metanol, mostram-se na Figura 4, (a) a (d). A variação da absorvância com o tempo, a curva de calibração de A em função de c e o gráfico de $\ln c$ vs. t , para a metanólise do *t*-BuI, apresentam-se nas Figuras 5 a 7.

FIGURA 1
Variação de G_t com t para a metanólise do *t*-BuI, a 40 °C

FIGURA 2
Variação de $\ln |G_{t+\Delta t} - G_t|$ com t para a metanólise do *t*-BuI, a 40 °C (Método de Guggenheim)

FIGURA 3
Variação de G_t com $G_{t+\Delta t}$ para metanólise do *t*-BuI, a 40 °C (Método de Kezdy-Swinbourne)

FIGURA 4
Espectros de absorção em metanol

FIGURA 5
Variação de A com t para a metanólise de *t*-BuI, a 40 °C

FIGURA 6
Variação de A com c para a metanólise de t -BuI, a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$
(Curva de calibração)

FIGURA 7
Variação de $\ln c$ com t para a metanólise de t -BuI, a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$
(Lei de velocidade integrada)

Os valores de k e de σ_k estimados pelo método de Guggenheim e de Kezdy-Swinbourne, utilizando a técnica condutimétrica, e pela lei de velocidade integrada, utilizando a técnica espectrofotométrica, foram os seguintes:

		$10^4 \times (k \pm \sigma_k) / \text{s}^{-1}$
Condutimetria	Guggenheim	$7,24 \pm 0,02$
	Kezdy-Swinbourne	$7,23 \pm 0,02$
Espectrofotometria		$5,36 \pm 0,02$

7. ALGUNS COMENTÁRIOS

O estudo prático proposto permite, de acordo com as hipóteses metodológicas implícitas, obter a mesma informação por vias independentes: a velocidade específica reaccional, quer seguindo a evolução do reagente, t -BuI, por espectrofotometria e por utilização da lei de velocidade integrada, após calibração se necessária, quer seguindo o comportamento do produto da reacção, HI, por condutimetria e por utilização de dois métodos de intervalo de tempo constante. Uma terceira via é ainda sugerível: a determinação de k recorrendo a medidas titulimétricas do ácido iodídrico formado.

Discrepâncias nos valores de k obtidos pelo método de Guggenheim e de Kezdy-Swinbourne devem ser muito pequenas, uma vez que ambos se baseiam no mesmo conjunto de pressupostos; é apenas de referir que o segundo método é mais expedito e confere maior peso aos pontos experimentais obtidos na primeira parte da reacção. Por outro lado, diferenças com significado estatístico entre os valores de velocidade específica determinados por via condutimétrica e por via espectrofotométrica são admissíveis, uma vez que foi aceite sem confirmação, por exemplo, a linearidade condutância da solução — concentração de HI; além disso, outros factores tais como o controlo da temperatura, com frequência deficiente em termóstatos de circulação, e que afectariam, neste caso, os valores de absorvância, podem também ser responsáveis pelos desvios observados.

Estamos em crer que algumas complexidades cinéticas, ainda que irrelevantes para o nível a que se destina esta aula, podem igualmente influenciar os resultados (1). Por último, é de mencionar que a aula proposta implica a utilização de análise estatística no cálculo de médias simples ou pesadas e respectivos desvios padrão e na estimativa de parâmetros de regressões lineares simples e múltipla, pelo método dos mínimos quadrados, o que constitui um exemplo salutar da integração dos conhecimentos matemáticos no domínio da Cinética Química.

Bibliografia

1. F.E.L. Martins, relatório da prova de Aptidão Pedagógica, Lisboa, 1988.
2. L. Albuquerque e R. Gonçalves, "Cinética Química", Escolar Editora, Lisboa, 1986.
3. M.J. Blandamer, J.M.W. Scott e R.E. Robertson, Prog. Phys. Org. Chem., **15**, 149, 1985.
4. J. Biordi e E.A. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc., 4291, 1962.
5. K. Kimura e S. Nagakura, Spectrochim. Acta, **17**, 166, 1961.