

Um Curso Prático de Cinética Química

2. Termodinâmica de activação de sistemas reaccionais

Ana M.N. Simões^a
 António R.T. Calado^a
 Lídia M.P.C. Albuquerque^a
 Raquel M.C. Gonçalves^a

Um curso prático de Cinética Química, no ensino superior, deve incluir, prioritariamente, determinações de ordens e de velocidades específicas de sistemas reaccionais. A diversidade de reacções, métodos e técnicas a utilizar para este fim deve ser elevada, de modo a permitir ao aluno perspectivar as potencialidades da Química actual naquele domínio [1].

Por outro lado, quando se pretende numa fase mais avançada do curso analisar reacções, recorrendo à termodinâmica de activação, a diversidade apontada parece-nos indesejável.

O comportamento de apenas dois sistemas reaccionais — a variação da velocidade específica com a temperatura — deverá ser estudado em condições experimentais de intersecção nula mas complementares, pressupondo a divisão dos alunos de uma turma prática em pequenos grupos. Os resultados, assim obtidos, seriam posteriormente interpretados, com a participação de toda a turma, tendo em vista uma possível análise de carácter mecanístico.

As reacções

As reacções a estudar sob o ponto de vista da termodinâmica de activação — efeito da temperatura — devem ser escolhidas criteriosamente de modo a obedecerem às seguintes cláusulas:

— O mecanismo reaccional ser bem conhecido e inalterável no decurso das experiências e no intervalo de temperatura experimental

— Os reagentes existirem comercialmente com grau de pureza suficiente para evitar interferências significativas de possíveis reacções secundárias

— As diversas experiências a realizar concluírem-se no tempo regulamentar das aulas práticas

Uma escolha apropriada recaiu nas reacções:

I. Solvólise do 2-bromo-2-metilpropano (*t*-BuBr) em etanol [2]

II. Reacção de Menshutkin do iodeto de etilo (EtI) com a trietilamina (Et₃N) em etanol [3]

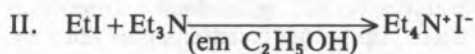
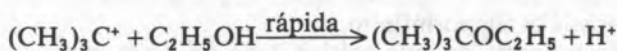
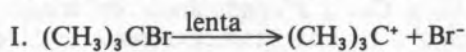
nas condições experimentais de concentração inicial $[t\text{-BuBr}]_0 = 0.01 \text{ M}$ e $[\text{EtI}]_0 = [\text{Et}_3\text{N}]_0 = 0.05 \text{ M}$ e no intervalo de temperatura (30,55)°C.

Os mecanismos

As reacções de solvólise dos halogenetos de butilo terciário em água e alcoois de constante dieléctrica elevada apresentam um comportamento típico de mecanismo de substituição nucleofílica S_N1, enquanto que

as reacções de Menshutkin, de halogenetos de alquilo com aminas terciárias apresentam-no de S_N2.

No que respeita às reacções em estudo, os respectivos mecanismos podem traduzir-se por:



No primeiro caso forma-se o ácido bromídrico além do éter *t*-butileílico e, no segundo, o par-iónico iodeto de tetraetilamónio.

Os mecanismos adaptáveis a estas reacções acordam, evidentemente, com as ordens observadas experimentalmente: 1.ª ordem para a reacção I, 2.ª ordem para a reacção II.

O método

A velocidade específica das reacções pode ser convencionalmente determinada recorrendo a medidas da concentração em função do tempo de um ou vários reagentes ou produtos da reacção. As leis cinéticas integradas, correspondentes às duas reacções em estudo, nas condições experimentais estipuladas, são:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \quad (/s^{-1}) \quad (1)$$

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{[A]_0 ([A]_0 - x)} \quad (/dm^3 \text{ mol}^{-1} s^{-1}) \quad (2)$$

onde k representa a velocidade específica, $[A]_0$ a concentração do reagente (ou reagentes) ao tempo inicial e x a concentração de um produto ao tempo t .

A velocidade específica pode ainda ser determinada, com vantagem, por recurso a uma propriedade do sistema reaccional, a condutância G , nos casos em estudo, uma vez que a produção de iões H^+ e Br^- e do par-iónico $\text{Et}_4\text{N}^+\text{I}^-$ a partir de reagentes fracamente polares é indicativo seguro de uma variação pronunciada daquela propriedade com o tempo.

Para soluções diluídas de electrólitos 1:1 em solventes polares, de que pequenas concentrações de HBr em etanol é exemplo, utiliza-se frequentemente a equação de Kohlrausch-Onsager [4]:

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

$$G = a(\Lambda^0 c - A c^{3/2}) \quad (3)$$

na qual o valor do segundo termo pode desprezar-se face ao do primeiro, a é o inverso da constante da célula de condutibilidade, Λ^0 a condutividade molar a diluição infinita e A depende de Λ^0 , da temperatura e das viscosidade e constante dielétrica do meio.

Na solução correspondente à reacção I, para além do produto formado HBr existem outros compostos cuja contribuição para a condutância total se pode considerar constante. Assim, a relação entre G e $[HBr]$ é muito aproximadamente linear:

$$G = a_0 + a_1[HBr] \quad (4)$$

Neste caso, a equação (1) pode transformar-se na conhecida equação do método de Kezdy-Swinbourne [1,5]:

$$G_t = G_\infty(1 - e^{k \Delta t}) + G_{t+\Delta t} e^{k \Delta t} \quad (5)$$

representando G_t e $G_{t+\Delta t}$ a condutância da solução reagente ao tempo t e $t+\Delta t$, respectivamente, e Δt é um período de tempo constante. G_∞ é o valor da propriedade a tempo infinito.

Uma proposta de aula prática onde foi desenvolvido o método de determinação de velocidades específicas para reacções deste tipo foi recentemente apresentada [6].

No que respeita à reacção II, a relação entre a condutância da solução reagente e a concentração do par-iónico não é, em geral, conhecida. A aplicação da equação (2), com o fim de determinar a velocidade específica, só poderá então ser efectuada após conversão dos valores de G para concentração recorrendo a curvas de calibração, as quais podem facilmente obter-se dissolvendo quantidades convenientes e bem determinada de Et_4NI em etanol e medindo a condutância das soluções assim conseguidas. Relações quadráticas do tipo:

$$[Et_4NI] = a'_0 + a'_1 G + a'_2 G^2 \quad (6)$$

mostraram-se adequadas para exprimir a relação condutância-concentração a todas as temperaturas.

As funções termodinâmicas de activação

A teoria do estado de transição, através da sua equação fundamental,

$$k = \frac{k_B T}{h} K^* \quad (7)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e h a de Planck e K^* a pseudo-constante do hipotético equilíbrio entre reagentes e complexo activado, em termos de concentração, permite o cálculo de várias funções termodinâmicas de activação, a energia de Gibbs, Δ^*G , a entalpia, Δ^*H e a entropia, Δ^*S [1,7].

$$\Delta^*G = -RT \ln\left(\frac{h}{k_B T} k\right)_p \quad (8)$$

$$\Delta^*H = -R \left[\frac{\partial \ln(k/T)}{\partial T} \right]_p \quad (9)$$

$$\Delta^*S = R \ln \frac{h}{k_B} + R \left[\frac{\partial [T \ln(k/T)]}{\partial T} \right]_p \quad (10)$$

Na prática, a aplicação das equações diferenciais (9) e (10) aos resultados experimentais de velocidade específica obtidos a diferentes temperaturas pressupõe que tenha sido previamente determinada uma equação inte-

grada de bom ajuste aos pares de pontos ($\ln k, T$) [8]. A equação de Everett e Wynne-Jones [9]

$$\ln k = a_0'' + a_1'' T^{-1} + a_2'' \ln T \quad (11)$$

apresenta um bom ajuste aos pares de valores experimentais ($\ln k, T$) para qualquer das reacções estudadas, o que significa que os valores das funções Δ^*H e Δ^*S para estes sistemas, podem calcular-se através das seguintes equações, derivadas de (9) e (10) por substituição da (11):

$$\Delta^*H = R[T(a_2'' - 1) - a_1''] \quad (12)$$

$$\Delta^*S = R[\ln(h/k_B) + a_0'' + a_2'' - 1 + (a_2'' - 1) \ln T] \quad (13)$$

sendo os respectivos desvios padrão calculados de acordo com as equações obtidas por análise de propagação de erros.

Os resultados

Tabela 1: Condições experimentais para a solvólise de *t*-BuBr em etanol (reacção I) e para a reacção de Menshutkin do iodeto de etilo com a trietilamina em etanol (reacção II). Para as diferentes temperaturas estudadas, regista-se o tempo considerado adequado para seguir cada reacção (tempo reaccional) e o tempo que deve mediar entre duas leituras consecutivas (periodicidade).

Tabela 2: Valores de condutância em função do tempo para dois exemplos, a solvólise a 55,0°C e a reacção de Menshutkin a 40,0°C.

Tabela 3: Exemplo de uma calibração, efectuada a 40,0°C, relativa à reacção de Menshutkin à mesma temperatura.

A velocidade específica para a solvólise do *t*-BuBr em etanol a 55,0°C, exemplificada na Tabela 2, foi determinada por aplicação da equação (5), com $\Delta t = 30$ min, tendo-se obtido $k = 2.85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $\sigma_k = 0.02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A velocidade específica para a reacção de Menshutkin do iodeto de etilo com a trietilamina em etanol a 40,0°C, exemplificada também na Tabela 2, foi determinada, após conversão dos valores de G_t em concentrações de Et_4NI utilizando a curva de calibração apresentada na Tabela 3, por aplicação da equação (2), tendo-se obtido $k = 2.36 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (fracção molar) e $\sigma_k = 0.03 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (fracção molar).

Tabela 4: Valores de velocidade específica e de variação de energia de Gibbs, entalpia e entropia de activação, a diferentes temperaturas e respectivos desvios padrão para as reacções I e II. O cálculo dos parâmetros de activação Δ^*H e Δ^*S foi efectuado utilizando o programa * «Determinação computacional de funções termodinâmicas de activação a partir da equação de Everett e Wynne-Jones» [10].

* Programa existente na Biblioteca de Programas da SPQ (Boletim SPQ, secção temática «Computadores em Química»)

TABELA 1

Condições experimentais relativas às reacções I e II

T/°C	Tempo reaccional / min		Periodicidade / min	
	I	II	I	II
30.0	240	240	10	15
35.0	240	240	10	15
40.0	192	180	8	10
45.0	120	108	5	6
50.0	96	72	4	4
55.0	60	36	2.5	2

 $[t\text{-BuBr}]_{t=0} = 0.01 \text{ M}$ $[EtI]_{t=0} = [Et_3N]_{t=0} = 50 \times 10^{-3} \text{ M} = 2.93 \times 10^{-3} \text{ (fracção molar)}$ $[Et_4NI] \in [1.0 \times 10^{-5}; 4.0 \times 10^{-5}] \text{ (fracção molar)}$

TABELA 3

Calibração relativa à reacção II, a 40.0°C

$10^5 [Et_4NI] /$ (fracção molar)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
G/ μS	13.91	18.63	23.30	27.93	32.51	37.04	41.53

 $[Et_4NI] = -0.4416 + 0.1020 G + 1.193 \times 10^{-4} G^2$
 $([Et_4NI] / 10^{-5} \text{ (fracção molar)}; G / \mu\text{S})$

TABELA 2

Valores de condutância em função do tempo para as reacções I e II

I (T = 55.0°C)		II (T = 40.0°C)	
t/min	$G_t / \mu\text{S}$	t/min	$G_t / \mu\text{S}$
5.0	147	10	19.06
7.5	169	20	20.29
10.0	189	30	21.37
12.5	209	40	22.45
15.0	228	50	23.66
17.5	245	60	24.73
20.0	262	70	25.34
22.5	279	80	26.58
25.0	294	90	28.07
27.5	309	100	29.12
30.0	323	110	30.18
32.5	336	120	31.37
35.0	349	130	32.42
37.5	361	140	33.46
40.0	373	150	33.93
42.5	385	160	35.67
45.0	396	170	36.71
47.5	407	180	38.10
50.0	417		
52.5	427		
55.0	436		
57.5	445		
60.0	453		
62.5	462		

TABELA 4

Reacção I: $\ln k = 3.635 \times 10^2 - 2.649 \times 10^4 T^{-1} - 50.23 \ln T$ Reacção II: $\ln k = 1.253 \times 10^2 - 1.435 \times 10^4 T^{-1} - 15.28 \ln T$

T/°C	10^5 k/s^{-1}	$\pm 10^5 \sigma_k$	$\Delta^*G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\pm \sigma \Delta^*G^\circ$	$\Delta^*H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\pm \sigma \Delta^*H^\circ$	$\Delta^*S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\pm \sigma \Delta^*S^\circ$
	I	II	I	II	I	II	I	II
30.0	1.91	8.8	101.68	97.83	91.1	78.3	-35	-65
	± 0.04	± 0.1	± 0.05	± 0.03	± 3.7	± 2.9	± 12	± 9
35.0	3.50	14.6	101.84	98.18	88.9	77.6	-42	-67
	± 0.05	± 0.2	± 0.04	± 0.04	± 2.3	± 1.8	± 8	± 6
40.0	6.30	23.6	102.01	98.57	86.8	76.9	-49	-69
	± 0.06	± 0.3	± 0.02	± 0.03	± 1.2	± 1.0	± 4	± 3
45.0	10.4	40.0	102.35	98.79	84.7	76.2	-55	-71
	± 0.1	± 0.3	± 0.02	± 0.02	± 1.3	± 1.1	± 4	± 3
50.0	16.8	61.6	102.71	99.22	82.6	75.6	-62	-73
	± 0.2	± 0.6	± 0.03	± 0.03	± 2.5	± 2.0	± 8	± 6
55.0	28.5	95.4	102.90	99.61	80.4	74.9	-69	-75
	± 0.2	± 0.9	± 0.02	± 0.02	± 3.9	± 3.1	± 12	± 9

Os comentários

No primeiro artigo desta série apresentaram-se técnicas e métodos diferentes de obtenção da velocidade específica e analisaram-se comparativamente resultados para a solvólise do iodeto de butilo terciário em metanol [6].

Na fase do curso de Cinética Química, para a qual se propõe o trabalho prático apresentado neste artigo, os alunos devem já ter adquirido conhecimentos que lhes permitam a iniciativa de tentar adequar a equação de Arrhenius à variação da velocidade específica reaccional com a temperatura.

Justifica-se, em sequência, o estudo termodinâmico de reacções, utilizando uma extensão apropriada da equa-

ção de Arrhenius, tendo por base a Teoria do Estado de Transição. Obtêm-se, assim, as funções entalpia e entropia de activação.

Os valores de entalpia de activação relacionam-se com a energia associada à quebra ou à formação de ligações intra e intermoleculares no solvente, no substrato e entre estes; a entropia de activação reflecte mudanças na ordenação estrutural quando da formação do complexo activado, devidas, principalmente, a fenómenos de solvatação. A entropia de activação é mais sensível ao número de espécies, iões ou moléculas, que se ligam ou separam durante o processo de activação, do que às forças envolvidas na ligação. Em geral, a determinação de Δ^*H e Δ^*S é insuficiente para uma elucidação do mecanismo reaccional. Para uma superior compreensão

do sistema devem ser feitos outros estudos de natureza cinética como, por exemplo, os dos efeitos da pressão e de variação do solvente e do substrato. Complementarmente, informações obtidas por vias extra-cinética mostram-se de muita utilidade [11].

Referências

- [1] L. Albuquerque e R. Gonçalves, «Cinética Química», Escolar Editora, Lisboa (1986)
- [2] A.M.N. Simões, tese de doutoramento, Lisboa (1986)
- [3] A.R.T. Calado, tese de doutoramento, Lisboa (1985)
- [4] R.A. Robinson e R.H. Stokes, «Electrolyte Solutions», Butter-

worths, London, 2.^a ed. (1970)

- [5] E.S. Swinbourne, «Analysis of Kinetic Data», Holt, Rinehart e Winston, New York (1971)
- [6] F.E.L. Martins e R.M.C. Gonçalves, Boletim SPQ, 1988, 34 (Série II), 31
- [7] K.J. Laidler, «Chemical Kinetics», Harper e Row, New York, 3.^a ed. (1987)
- [8] R.M.C. Gonçalves e A.M.N. Simões, Rev. Port. Quím. (em publicação)
- [9] C.A.N. Viana, L.M.P.C. Albuquerque e R.M.C. Gonçalves, Rev. Port. Quím., 1980, 22, 117
- [10] F.F.M. Freitas, F.M.S.S. Fernandes, L.M.P.C. Albuquerque, Boletim SPQ, 1988, 34 (Série II), 19
- [11] P. Zuman e R.C. Patel, «Techniques in Organic Reaction Kinetics», John Wiley, New York (1984)

Convite à Reflexão ...

O Reino e as Trevas

(...) Em três séculos, a ciência, fundada no postulado da objectividade, conquistou o seu lugar na sociedade: na prática, mas não nas almas. As sociedades modernas são construídas sobre a ciência. Devem-lhe a sua riqueza, o seu poder e a certeza de que riquezas e poderes bem maiores ainda serão amanhã, se ele o quiser, acessíveis ao homem. Mas também, tal como uma «escolha» inicial na evolução biológica de uma espécie pode comprometer toda a sua descendência, assim a escolha, inconsciente à origem, de qualquer *prática* científica lançou a evolução da cultura numa via de sentido único — trajecto que o progressismo cientista do século XIX supunha lançar-se infalivelmente num desenvolvimento prodigioso da humanidade, enquanto hoje vemos abrir-se perante nós um abismo de trevas.

As sociedades modernas aceitaram as riquezas e os poderes que a ciência lhes oferecia. Mas não aceitaram ou vagamente se aperceberam da mensagem mais profunda da ciência: a definição de uma nova e única fonte de verdade, a exigência de uma revisão total dos fundamentos da ética, de uma ruptura radical com a tradição animista, o abandono definitivo da «antiga aliança» e a necessidade de criar uma outra. Armadas de todos os poderes, usufruindo de todas as riquezas que devem à ciência, as nossas sociedades tentam, ainda, viver e ensinar sistemas de valores, roídos já, na raiz, pela própria ciência.

Nenhuma sociedade antes da nossa conheceu semelhante dilaceramento. Nas culturas primitivas como nas clássicas, as fontes do conhecimento e as dos valores tinham-se confundido pela tradição animista. Pela primeira vez na história, uma civilização tenta edificar-se permanecendo desesperadamente vinculada — para justificar os seus valores — à tradição animista, abandonando-a, embora como fonte de conhecimento e de *verdade*. As sociedades «liberais» do Ocidente ministram ainda, com perfeito à-vontade — como base da sua moral —, uma repulsiva mistura de religiosidade judeo-cristã, de progressismo cientista, de crença nos direitos «naturais» e de pragmatismo utilitarista. As sociedades marxistas professam sempre a religião materialista e dialéctica da história — quadro moral mais sólido na aparência que a das sociedades liberais, mas mais vulnerável, em virtude, talvez, da própria rigidez que até aqui tinha feito a sua força. Seja como for, todos esses sistemas enraizados no animismo estão fora do conhecimento objectivo, fora da verdade, são já estranhos e em definitivo *hostis* à ciência, que querem utilizar, mas não respeitar e servir. O divórcio é tão grande, o embuste tão flagrante, que obsessão e dilacera a consciência de qualquer pessoa provida de um pouco de cultura, dotada de alguma inteligência e possuída por esta ansiedade moral que é a origem de toda a criação. Isto é, a consciência de todos aqueles que, entre os homens, suportam — ou hão-de vi a suportar — as responsabilidades da sociedade e da cultura na sua evolução. (...)

Jacques Monod, «O Acaso e a Necessidade»

1

H

1,008

HIDROGÉNIO, de *hydro* e *genos*, ou gerador de água; descoberto em 1766 por Henry Cavendish; é o elemento mais leve. O hidrogénio quase nunca se encontra livre na Terra mas o Sol e outras estrelas são praticamente hidrogénio puro. A fusão termonuclear do núcleo do hidrogénio, consequentemente, ilumina e aquece o Universo.

2

He

4,0026

HÉLIO, de *hélios*, ou sol; descoberto em 1868. Quase todo o hélio do mundo vem do gás natural dos Estados Unidos. Uma reserva no Arizona produz gás com 8% de hélio. Mais leve do que o ar, é usado em dirigíveis e balões ao invés do hidrogénio, altamente inflamável.