

Um Curso Prático de Cinética Química

4. Funções termodinâmicas de transferência: efeito de solvente

Lídia M.P.C. Albuquerque ^aAna M.N. Simões ^aRaquel M.C. Gonçalves ^a

A passagem da velocidade específica ao mecanismo tem, para o estudioso de Cinética Química, o mesmo encanto que a passagem do Cabo das Tormentas para os antigos navegadores. É um domínio difícil, lento e recheado de perigos, qualidades estas que, hoje tal como no passado, não têm características inibidoras, antes catalisam o processo de investigação. Nesta passagem é possível identificar estudos de determinados efeitos sobre a velocidade específica:

- os efeitos da temperatura e da pressão que constituem talvez, no seu conjunto, os estudos mais utilizados no acesso ao mecanismo;
- os efeitos da constante dielétrica e da força iónica que são muito importantes em reacções em fase líquida que envolvam iões e moléculas altamente polares;
- os efeitos isotópicos que apresentam particular relevo em reacções em Química Orgânica;
- os efeitos catalíticos, homogéneos e heterogéneos, cujo estudo é indispensável a nível da Química Industrial.

Este conjunto de efeitos pode agora ser canalizado até ao mecanismo por duas grandes vias: as análises de correlação e as funções termodinâmicas de transferência (Figura 1).

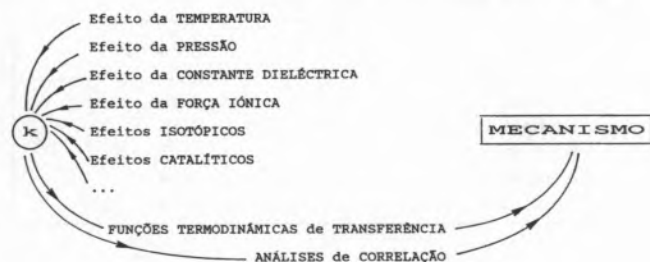


FIGURA 1

Neste artigo pretendemos complementar os estudos sugeridos sobre as solvolises de halogenetos de butilo terciário em solventes hidrofílicos [1-3], por recurso ao cálculo de funções termodinâmicas de transferência, o que permitirá aos alunos atingirem um estágio superior do conhecimento reacional e assim poderem formular e testar propostas mecanísticas em bases mais seguras.

As funções termodinâmicas de transferência

Uma função termodinâmica de activação, Δ^*X , é definida pela diferença entre a função no estado de transição, X_t , e no estado inicial, X_i ,

$$\Delta^*X = X_t - X_i$$

não se conhecendo, em princípio, os seus valores absolutos num e noutro estado. Sendo assim, diferenças encontradas em funções termodinâmicas de activação de reacções que apenas se distinguem numa variável interna do sistema não podem ser decisivamente atribuídas a modificações estruturais no estado inicial, no de transição ou em ambos.

Foi com o fim de tornar esta dificuldade que Winstein e Fainberg [4] propuseram, nos anos 50, decompor os valores das funções termodinâmicas de activação nas contribuições relativas aos dois estados, através do cálculo de funções termodinâmicas de transferência. Posteriormente, muitos investigadores produziram trabalhos neste domínio, sendo de salientar os de Arnett e Abraham [5-7].

Considere-se um conjunto de reacções que diferem numa propriedade interna do sistema, o solvente por exemplo, cujo efeito pretendemos estudar – Figura 2.

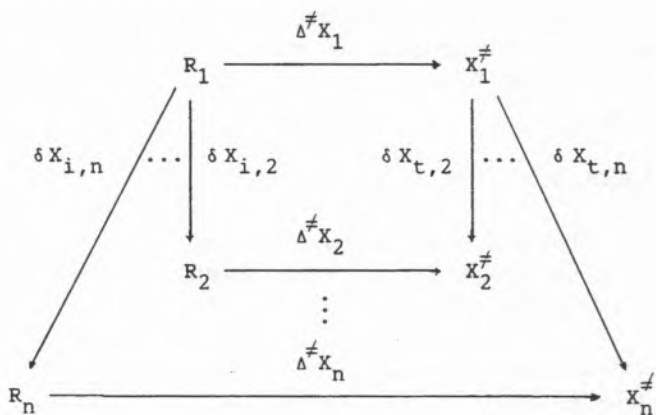


FIGURA 2

Nesta figura os reagentes são representados por R, os complexos activados por X^* e os índices 1, 2, ..., n referem-se aos diferentes solventes. Tomando arbitrariamente o solvente 1 como referência, o esquema da Figura 2 pode ser traduzido pela seguinte equação genérica:

$$\delta X_{ij} = \delta X_{ij} + \Delta^*X_j - \Delta^*X_1 = \delta X_{ij} + \delta \Delta^*X_j$$

onde $j = 2, \dots, n$.

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

As funções termodinâmicas de transferência, assinaladas por um δ , podem definir-se não só para espécies moleculares – δX_{ij} para os reagentes e δX_{ij} para os complexos activados – mas também para processos reaccionais – $\delta \Delta^* X_j$ para o processo de activação*.

A determinação de δX_{ij} , que nunca pode ser feita experimentalmente, depende do conhecimento da correspondente função para os reagentes e para o processo de activação; δX_{ij} obtém-se, por exemplo, por medidas de pressão de vapor (lei de Henry) e análise cromatográfica gás-líquido, no caso da energia de Gibbs [8], ou de variações de temperatura e técnica calorimétrica, no caso da entalpia [9]; $\delta \Delta^* X_j$ é de obtenção cinética, desde que aceites os pressupostos da Teoria do Estado de Transição [1, 2].

Um dos aspectos que influencia a escolha da função ou funções a interpretar é a incerteza com que se determinam as grandezas experimentais [2]. Não admira, pois, que a maioria dos trabalhos efectuados no âmbito das funções termodinâmicas de transferência recaia no uso da energia de Gibbs.

O método: da observação à interpretação

Energia de Gibbs de transferência do complexo activado

Um estudo sistemático do efeito de solvente numa reacção em solução não dispensa hoje em dia a tentativa de descrevê-lo quantitativamente em termos do estado inicial e de transição, entendidos de uma forma independente. Assim tem sido feito para a reacção do cloreto de butilo terciário em muitos solventes. Este procedimento vai ser aqui ilustrado para um pequeno número de solventes hidrofílicos, dentre os quais o metanol foi tomado arbitrariamente como o solvente padrão.

Aplicação

Determinação da constante de velocidade da etanolise do *t*-BuCl nas seguintes condições experimentais: $[t\text{-BuCl}]_0 = 0,01 \text{ mol dm}^3$ e $T = 25,0^\circ\text{C}$.

1. Para seguir a evolução da reacção ao longo do tempo utilize a técnica condutimétrica [1, 2, 10].
2. Para calcular a constante de velocidade use um método de intervalo de tempo constante [1, 10, 11].
3. Estime o valor mais provável de k e respectivo desvio padrão [12].
4. Estime o valor mais provável de Δ^*G e respectivo desvio padrão, recorrendo à equação fundamental da Teoria do Estado de Transição [2, 10].
5. Estime $\delta \Delta^*G$ e respectivo desvio padrão, tomando o metanol como solvente de referência [3].
6. Compare o valor obtido com o apresentado na Tabela 1.

* O operador Δ relaciona-se com a reacção e o δ com o efeito em estudo, sendo, porém, permutáveis.

TABELA 1

Energias de Gibbs de transferência para o processo de activação da reacção de solvólise de *t*-BuCl em diferentes solventes, a $25,0^\circ\text{C}$

Solvente	$\delta \Delta^* G_j / \text{kJ mol}^{-4}$
água	-26,0
metanol	0
etanol	5,5
1-propanol	7,0
1-butanol	8,1
2-propanol	9,4
2-metil-2-propanol	12,4

Na Tabela 1 apresentam-se os valores de $\delta \Delta^* X_j$ que vão ser decompostos nas contribuições dos reagentes (estado inicial) e dos complexos activados (estado de transição), da solvólise do cloreto de butilo terciário, a 25°C .

Valores de δG_{ij} correspondentes aos da Tabela 1 foram deduzidos a partir do cálculo dos coeficientes de actividade do substrato a diluição infinita, γ^∞ :

$$\delta G_{ij} = RT \ln (\gamma_j^\infty / \gamma_i^\infty)$$

sendo

$$\gamma^\infty = \left(\frac{p}{p^\circ x} \right)_{x \rightarrow 0}$$

onde p° e p são as pressões de vapor do substrato puro e sobre a solução, respectivamente, e x é a sua fracção molar. Na Tabela 2 encontram-se os valores dos coeficientes de actividade, a diluição infinita e a 25°C , do cloreto de butilo terciário nos solventes seleccionados [13].

TABELA 2

Coefficientes de actividade de *t*-BuCl em diferentes solventes, a diluição infinita e a $25,0^\circ\text{C}$

Solvente	γ^∞
água	$2,2 \times 10^4$
metanol	10,0
etanol	6,40
1-propanol	5,59
1-butanol	4,62
2-propanol	6,04
2-metil-2-propanol	4,60

Aplicação

Com base nos valores das Tabelas 1 e 2 é possível determinar as energias de Gibbs de transferência para o estado inicial e de transição.

1. Estime os valores de δG_{ij} , tomando o metanol como solvente de referência.
2. Estime os valores de δG_{ij} , tomando o metanol como solvente de referência.
3. Compare os resultados obtidos com os que se apresentam na Tabela 3.
4. Interprete os resultados tendo em vista uma maior informação sobre a natureza das interações substrato-solvente no estado inicial e no de transição.

Na Tabela 3 mostram-se os valores de δG_{ij} e δG_{ij} para a solvólise de *t*-BuCl em diferentes solventes, a 25°C .

TABELA 3

Energias de Gibbs de transferência para os estados inicial e de transição da reacção de solvólise de *t*-BuCl em diferentes solventes, a 25,0 °C

Solvente	$\delta G_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\delta G_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$
água	19,1	-6,9
metanol	0	0
etanol	-1,1	4,4
1-propanol	-1,4	5,6
1-butanol	-1,9	6,2
2-propanol	-1,3	8,1
2-metil-2-propanol	-1,9	10,5

Como se pode ver nas Tabelas 1 e 3, o valor elevado e negativo de $\delta\Delta^*G_j$ para a água, em relação ao metanol, é principalmente devido a uma grande diminuição de estabilidade do estado inicial (provável rotura de ligações de hidrogénio do solvente na esfera de solvatação do substrato), enquanto que, para os alcoóis, é consequência primeira de uma diminuição de estabilidade do estado de transição, tanto maior quanto menores as características de polaridade do solvente.

Soluto modelo

Estudos mecanísticos com base na determinação de funções termodinâmicas de transferência associam, com frequência, uma hipótese «extra-termodinâmica*»: entidades moleculares que tenham valores semelhantes de funções termodinâmicas de transferência são estruturalmente semelhantes.

A utilização deste postulado permite comparar o comportamento dos reagentes e do complexo activado com eventuais solutos modelo, em termos de funções termodinâmicas de transferência.

Na Tabela 4 apresentam-se valores de energia de Gibbs de transferência de vários solutos alguns dos quais, face às suas dimensões de separação de carga, se prevê serem modelos adequados para o estado inicial ou de transição da reacção de solvólise de *t*-BuCl [13, 14].

TABELA 4

Energias de Gibbs de transferência de vários compostos, a 25,0 °C

Solvente	$\delta G_M / \text{kJ mol}^{-1}$			
	Etano	pentano	glicina	tetrametilamónio
água	11,8	20,5	-14,3	-12,5
metanol	0	0	0	0
etanol	-1,3	-2,3	5,1	6,3
1-propanol	-1,9	-3,4	5,8	8,0
1-butanol	-2,5	-4,1	6,9	9,2
2-propanol	-1,8	-2,8	6,4	9,6
2-metil-2-propanol	-3,1	-4,2	7,3	16,3

Aplicação

Com base nos valores da Tabela 3 e 4 é possível propor algumas características estruturais para o estado inicial e de activação.

* A designação «extra-termodinâmica» significa que as relações estabelecidas entre as grandezas termodinâmicas não se enquadram no formalismo rigoroso da Termodinâmica Clássica.

1. Trace os gráficos de variação de δG_{ij} com δG_M . Determine os respectivos coeficientes de regressão linear simples, coeficientes de correlação e desvio padrão do ajuste.

2. Repita o procedimento descrito em 1 para as variações de δG_{ij} com δG_M .

3. Atendendo aos resultados obtidos em 1 e 2, escolha os solutos que lhe pareçam ser melhores modelos do estado inicial e de transição da reacção de solvólise. Interprete a sua escolha, tendo em vista uma maior informação sobre as características estruturais dos dois estados.

As Figuras 3 e 4 mostram a correlação que se obtém entre a energia de Gibbs de transferência do reagente *t*-BuCl ($V = 111 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $\mu = 2 \text{ D}$) e a do soluto modelo pentano ($V = 116 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $\mu \approx 0 \text{ D}$) e a energia de Gibbs de transferência do correspondente complexo activado e do soluto modelo tetrametilamónio ($V = 107 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; par-iónico).

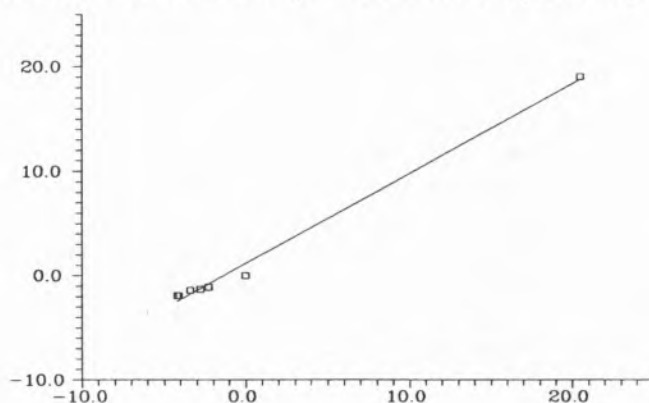


FIGURA 3
 δG_{ij} em função de $\delta G_{\text{pentano}}$

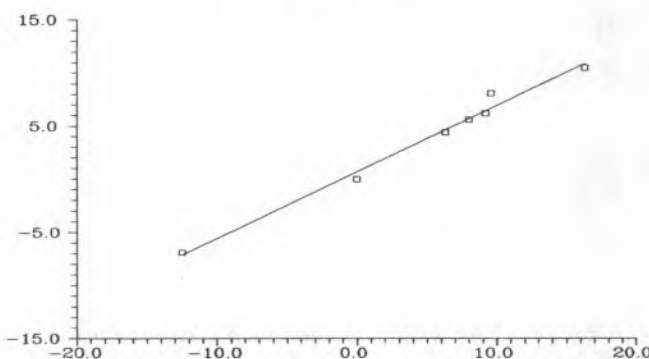


FIGURA 4
 δG_{ij} em função de $\delta G_{\text{tetrametilamónio}}$

Os comentários

Da observação comparativa das Tabelas 3 e 4 e das Figuras 1 e 2 pode concluir-se que (i) moléculas não polares ou fracamente polares originam bons modelos do estado inicial da reacção solvolítica de *t*-BuCl em solventes hidroxílicos, enquanto que são as moléculas mais polares que se assemelham estruturalmente ao complexo activado, desde que os modelos tenham dimensões semelhantes às das espécies em estudo; (ii) se as espécies em análise e os solutos modelo têm dimensões muito diferentes deve existir uma contribuição significativa de efeitos «não polares» [13], o que se traduz

pela não linearidade δG vs. δG_M ; (iii) o comportamento do complexo activado assemelha-se ao de um par-iónico, prevendo-se pois que a sua estrutura admita um razoável estiramento da distância de equilíbrio C-Cl com o consequente aumento de polaridade ($\mu \approx 9$ D) – Figura 5.

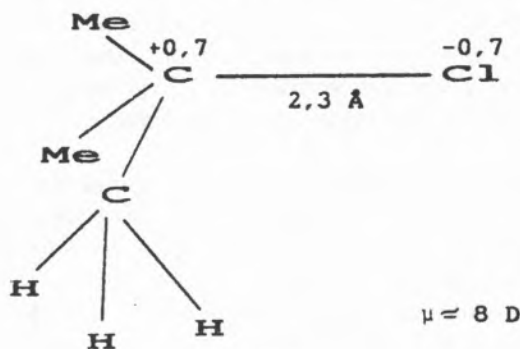


FIGURA 5

Estrutura provável do complexo activado da solvólise de *t*-BuCl

A metodologia descrita neste artigo para a análise de sistemas reaccionais (efeito de solvente), por via do cálculo de funções termodinâmicas de activação, pressupõe que as reacções em estudo sejam lentas ou moderadamente lentas, de tal modo que o tempo necessário para as determinações experimentais que conduzem aos valores de δX_i , após a mistura dos reagentes, se possa considerar desprezável face ao tempo reaccional. Acrescente-se que a complexidade de

tratamento aumenta quando os reagentes são espécies altamente dissociáveis em solução [6].

Por fim convém referir que o método apresentado é muito geral; pode, desde que ultrapassados os condicionalismos de ordem experimental, ser aplicado a qualquer reacção, a qualquer função termodinâmica e a qualquer efeito. A nível teórico, as hipóteses adjacentes são as da Teoria do Estado de Transição e o Princípio da Analogia Química, como condição necessária e suficiente.

Referências

- [1] F.E.L. Martins e R.M.C. Gonçalves, Boletim SPQ, 1988, **34**, 31.
- [2] A.M.N. Simões, A.R.T. Calado, L.M.P.C. Albuquerque e R.M.C. Gonçalves, Boletim SPQ, 1989, **35**, 25.
- [3] L.M.P.C. Albuquerque e R.M.C. Gonçalves, Boletim SPQ, 1990, **41**, 41.
- [4] S. Winstein e A.H. Fainberg, J. Am. Chem. Soc., 1957, **79**, 5937.
- [5] E.M. Arnett, W.G. Bentrude, J.J. Burke e P. McC. Duggleby, J. Am. Chem. Soc., 1965, **87**, 1541.
- [6] M.H. Abraham, Progr. Phys. Org. Chem., 1974, **11**, 1.
- [7] M.H. Abraham, Pure Appl. Chem., 1985, **57**, 1055.
- [8] M.H. Abraham, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1972, 1343.
- [9] A.M.N. Simões e R.M.C. Gonçalves, Boletim SPQ, 1986, **25**, 21.
- [10] L. Albuquerque e R. Gonçalves, «Cinética Química», Escolar Editora, Lisboa, 1986.
- [11] E.S. Swinbourne, «Analysis of Kinetic Data», Appleton Century Crofts, New York, 1971.
- [12] R.P. Bevington, «Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences», McGraw-Hill, New York, 1966.
- [13] M.H. Abraham em «Advances» in Solution Chemistry», ed. I. Bertini, L. Lunazzi e A. Dei, Plenum Press, New York, 1981, pag. 341-354.
- [14] M. H. Abraham, A. Nasehzadeh, J.J. Moura Ramos e J. Reisse, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1980, 854.

44
Ru
101,07

RUTÉNIO, de **Ruthenia**, o nome latino da Rússia; descoberto em 1844. O ruténio puro é demasiado duro para ser trabalhado. Juntamente com platina, porém, forma uma liga dura muito utilizada (Ru<15%).

45
Rh
102,91

RÓDIO, de **Rhodon**, ou rosa (os seus sais dão origem a soluções cor-de-rosa); descoberto em 1803. Para além de formar ligas, o ródio utiliza-se para cobrir outros metais aos quais confere brilho e resistência. Uma camada fina de ródio vaporizado depositada sobre vidro produz espelhos excelentes.

46
Pd
106,42

PALÁDIO, do asteróide **Pallas**; descoberto em 1803. É resistente à corrosão e, por isso, incorpora-se em relés para telefone e instrumentos cirúrgicos. Usa-se também juntamente com o ouro, a prata e outros metais em tratamentos dentários.

47
Ag
107,87

PRATA, do inglês antigo **Seolfor**, prata; o símbolo provém do seu nome latino **argentum**; pré-histórico. É o melhor condutor do calor e da electricidade. Os seus sais usam-se em fotografia: quando o brometo de prata é exposto à luz, sofre reacção química cuja revelação torna visível.

48
Cd
112,41

CÁDMIO, de **Kadmina**, ou terra; descoberto em 1817. O Cádmio aparece na natureza conjuntamente com o zinco. É um excelente consumidor de neutrões em reacções atómicas em cadeia. Usa-se também em baterias de níquel-cádmio. O seu sulfito, amarelo vivo, constitui um popular pigmento entre os artistas plásticos.