

Tema 1. Cinética química e mobilidade iônica – Prof. Leandro Martínez

Texto de apoio: http://leandro.iqm.unicamp.br/leandro/shtml/didatico/qf632/cinetica_apoio.pdf

Experimento 2 - Cinética Química

Neste experimento estudaremos a cinética da reação de redução de azul de metileno com ácido ascórbico, visando determinar a constante de velocidade e a ordem da reação.

O azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3S$, MM = 319.85 g/mol) é um corante catiônico solúvel em água ou em álcool, que apresenta cor azul na forma oxidada (AM^+) - Figura 1, é facilmente reduzido à forma hidrogenada, que é incolor (Azul de Leucometileno, AL^+).

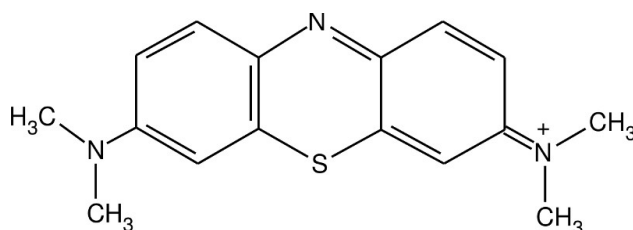


Figura 1. Estrutura da forma catiônica do Azul de Metileno.

O ácido ascórbico (H_2A , MM=176,1 g mol⁻¹) ou “Vitamina C”, é uma γ -lactona sintetizada por plantas e por quase todos os animais. Em condições fisiológicas, o H_2A é oxidado reversivelmente a ácido desidroascórbico que, por sua vez, é hidrolisado irreversivelmente ao ácido dicetogulônico (Figura 2).

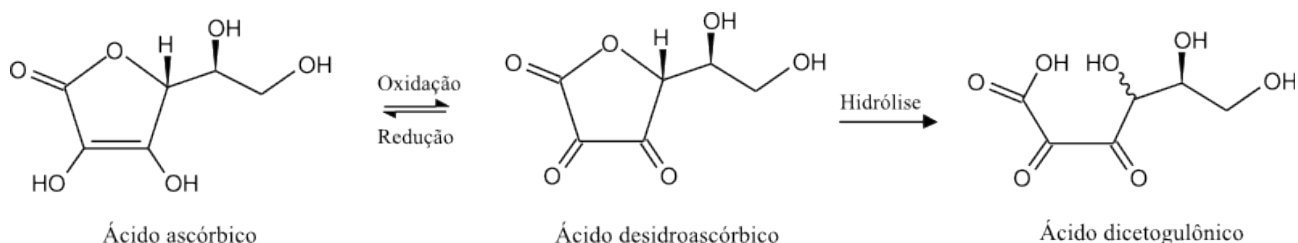


Figura 2. Esquema das reações de oxidação e hidrólise do ácido ascórbico

Neste experimento, estudaremos a cinética de redução do Azul de Metileno pelo ácido ascórbico. A reação de redução do AM^+ pelo H_2A produz AL^+ , representado na Figura 3.

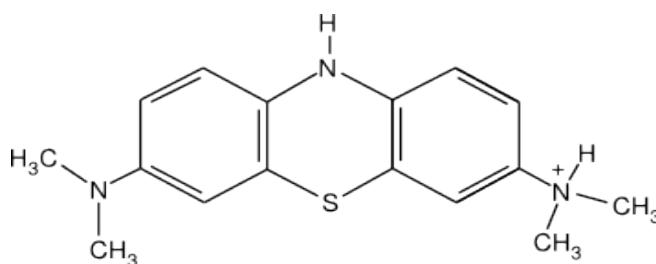


Figura 3. Azul de leucometileno.

A mudança de coloração (de azul para incolor) do azul de metileno permite o acompanhamento da cinética da reação usando medidas espectroscópicas.

Neste experimento, a cinética da reação de redução do azul de metileno será acompanhada por medidas de absorbância da solução em 665 nm ao longo do tempo. Avaliaremos os efeitos do pH, da concentração inicial do AM^+ e da temperatura, na cinética da reação.

Procedimento

1. Determinação do espectro de absorção de soluções de AL^+ em água e em solução de HCl (a 25 °C)¹

❖ Espectrofotômetro Shimadzu:

- Selecione a faixa de medidas de 400 a 800 nm. Utilizando as duas cubetas com água, ajuste o “auto-zero” e “baseline”.
- Em uma cubeta, adicione 300 μ L da solução estoque de AM^+ (verifique a concentração no rótulo). Acrescente a esta solução 3,3 mL de água destilada (Volume total: 3,6 mL). Obtenha o espectro de absorção da solução.
- Em uma cubeta, adicione 300 μ L da solução estoque de AM^+ . Acrescente a esta solução 3,0 mL de solução de HCl 1,0 M e 300 μ L de água destilada (Volume total: 3,6 mL). Obtenha o espectro de absorção da solução.

2. Preparação da solução de ácido ascórbico

- 100 mL de solução aquosa (água deionizada) de ácido ascórbico a 0,2 mol L⁻¹ será preparada pelo técnico do laboratório ou pelo aluno de PED no início da aula para todos os grupos.

3. Cinética da redução do AM^+ : Leia o procedimento até o fim antes de começar.

Selecione o comprimento de onda de leitura de 665 nm. Acerte o zero de absorbância com uma cubeta contendo água destilada na temperatura de trabalho.

O conjunto de experimentos consiste no estudo de cinéticas reacionais catalisadas ou não por ácido, e em 4 diferentes temperaturas. Cada estudo cinético consiste na realização de cinéticas reacionais em 4 concentrações distintas de AM^+ . Cada um dos 4 grupos será responsável por uma das temperaturas.

Desta forma, cada grupo fará 8 experimentos de cinética reacional, todos à mesma temperatura. 4 deles consistirão no acompanhamento da cinética catalisada por ácido, 4 deles sem ácido.

Dentro de cada conjunto de 4 cinéticas reacionais, nas mesmas condições de pH e na mesma temperatura, deve-se variar a concentração de AM^+ , mantendo todas as outras concentrações constantes. Isso será feito mantendo o volume total de solução constante pela adição de água na quantidade adequada.

¹Confira a temperatura no banho e na água dentro da cubeta com um termômetro.

Exemplo de procedimento (reação catalisada por ácido):

- ❖ Em uma cubeta de plástico, adicione 400 μL de solução de AM^+ (com micropipeta) e 3,000 mL de HCl 1M.
- ❖ Insira a cubeta no espectrofotômetro e aguarde a termostatização da solução (~2 minutos). A cada grupo corresponde uma temperatura (15, 25, 35 ou 45°C)
- ❖ Em outra cubeta, adicione 200 μL de solução de H_2A .
- ❖ Retire a primeira cubeta do espectrofotômetro e adicione seu conteúdo na segunda cubeta. Coloque esta cubeta no espectrofotômetro e incie as medidas imediatamente. (Esta forma de misturar é uma tentativa de iniciar a reação com uma solução razoavelmente homogênea). Faça leituras de absorbância de 10 em 10 segundos até que a absorbância diminua significativamente (~50%). A primeira leitura deverá ser chamada de “tempo zero” ($t=0$). Quanto mais rápido ela for feita, melhor.

Note que o volume total da solução é de 3,6 mL (400 μL + 3 mL + 200 μL); este volume será constante em todas as medidas.

- ❖ Repita o procedimento variando a quantidade de solução de AM^+ adicionada (100, 200 ou 300 μL), mantendo o volume total constante pela adição de água necessária, para que todas as outras concentrações sejam constantes.

Nota: Perceba que, neste procedimento, foram acompanhadas as cinéticas de 4 reações.

Repita o procedimento nas mesmas condições, mas na ausência de ácido. Certifique-se que o volume total das soluções permaneça sempre o mesmo, para que os experimentos correspondam às mesmas concentrações de AM^+ .

5. Tratamento de dados

- Apresente as absorbâncias como função do comprimento de onda, e comente a escolha do comprimento de onda usado para o acompanhamento das cinéticas reacionais.

- Para cada temperatura e condição de pH, corresponde 1 gráfico de cinética reacional, que contém 4 curvas. Cada grupo deve apresentar, no seu relatório, dois gráficos destes, correspondendo às 4 curvas obtidas na presença e na ausência de ácido, na temperatura correspondente ao grupo.

- Nas curvas das Figuras 1A e 1B, faça ajustes exponenciais [$A(t)=A_{\infty} + A_0 e^{-kt}$] e hiperbólico [$A(t) = A_{\infty} + A_0 / (1+kA_0t)$]. Verifique, se possível, qual dos dois ajustes melhor se adapta à cinética observada. Para cada conjunto de ajustes, calcule as derivadas no tempo zero, que correspondem às *velocidades iniciais* das reações em cada condição. Ou seja, serão obtidos 8 valores de velocidade inicial para cada condição (4 para cada tipo de ajuste).

- Faça gráficos de *velocidade inicial* da reação em função da *concentração inicial* da reação (Calcule a concentração inicial em cada caso usando a absorbância em $t=0$, obtida do ajuste correspondente, dado $\epsilon_{\text{AM}} = 44\,619 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$: esta concentração vai ser parecida, mas talvez não idêntica, à concentração calculada a partir das diluições feitas, já que há um intervalo de tempo entre a mistura e a primeira medida de absorbância). São dois gráficos, um para cada tipo de ajuste. Escolha, em função dos resultados, qual é o ajuste mais adequado (exponencial se a cinética é de primeira ordem, ou hiperbólico se é de segunda ordem). Determine as constantes de velocidade a partir do gráfico que resultou

mais adequado (fazendo um ajuste linear em um caso, ou quadrático no outro). Determine, assim, se a reação é de pseudo-primeira ordem, ou pseudo-segunda ordem, de acordo com os dados obtidos.

- Compatilhe as constantes de velocidade obtidas com todos os grupos. São duas constantes, uma para cada condição de pH.

- Faça um gráfico do logaritmo da constante de velocidade obtidas pelos grupos em função do inverso da temperatura. Determine a energia de ativação. Compare as energias de ativação das reações catalisadas ou não por ácido. Consulte livros e compare os resultados obtidos com a energia de ativação de outras reações em solução; discuta se as ordens de grandeza dos valores obtidos são razoáveis.

REFERÊNCIAS

1. Atkins P. W.; "Physical Chemistry"; 5th ed., Oxford Univ. Press, Oxford (1994).
2. Levine, I.N., "Physical Chemistry", Mc Graw Hill Book co., 2nd Edition, 1983
3. D.P Schoemaker, C.W. Garland e J.W. Nibler, Experiments in Physical Chemistry, McGraw-Hill Edition, N.Y, 1989, 5^a ed.
4. Snehalatha, K.C. *et al.* - Methylene Blue-Ascorbic Acid - An Undergraduate Experiment in Kinetics - Journal of Chemical Education Vol 74 No 2 (1997) p 228-233.
5. Mowry, S. and Ogren, P.J. – Kinetics of Methylene Blue Reduction by Ascorbic Acid - Journal of Chemical Education Vol 76 No 7 (1999) p. 970-974