

DETERMINAÇÃO DE ALGUNS PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.

Glauber Silva Godoi

META

Desenvolver no aluno a capacidade de extrair informações quanto aos parâmetros cinéticos de uma reação a partir dos dados experimentais.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

Obter a constante de velocidade, a ordem da reação e o tempo de meia-vida para a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio.

PRÉ-REQUISITOS

Leis de velocidade e de velocidade integrada de reações químicas.

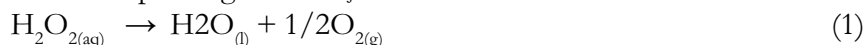
INTRODUÇÃO:

Caro aluno, nesta aula você irá aprender como extrair informações importantes sobre uma determinada reação química a partir de dados experimentais. A reação de interesse é a decomposição de peróxido de hidrogênio. O procedimento usado será o de determinar a concentração de peróxido de hidrogênio residual a partir de análise volumétrica (permanganimetria). Deste modo, poderemos definir, a partir da lei de velocidade integrada, qual o melhor ajuste obtido para os dados experimentais, isto é, se a reação é reação de primeira ordem ou de segunda ordem. Depois disso poderemos finalmente determinar a constante de velocidade da reação e o tempo de meia-vida. Existem outras maneiras de determinar a ordem da reação, porém, nesta aula iremos definir qual a ordem a partir da verificação do coeficiente de correlação linear [CAIXA DE TEXTO Este coeficiente mede o grau de linearidade entre duas variáveis, ou seja, pode ser usado para detectar padrões lineares] obtido para cada ajuste. Aquele que estiver mais próximo de 1 indicará a ordem da reação. O coeficiente angular da reta obtida permitirá obtermos o valor de k , e por consequência do tempo de meia-vida.

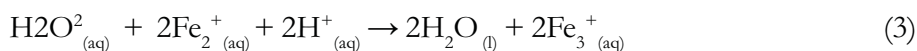
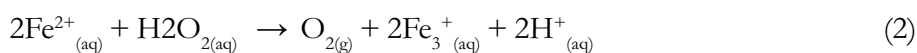
EXPERIMENTO

Descrição:

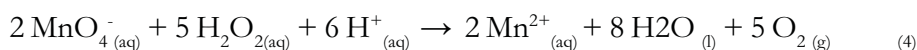
A reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em solução aquosa é dada pela seguinte reação:



Esta reação na ausência de catalisador é considerada lenta. Porém, a adição de um ácido de Lewis, como o cloreto férrico, possibilita um caminho alternativo para a decomposição muito mais rápido que o anterior, ou seja, o cloreto férrico atua como um catalisador conforme mostram as seguintes reações:



Para que possamos monitorar o avanço da reação utilizamos a técnica conhecida como permanganimetria, que é nada menos do que a titulação redox mencionada na aula 12. Deste modo, é possível avaliar a concentração residual de peróxido em intervalos ao longo do tempo, e após a adição do cloreto férrico, conforme a reação:



Para isso, são realizadas sucessivas titulações em intervalos de tempo conhecido. Cada titulação de uma determinada alíquota do frasco reacional é realizada assim que esta alíquota é adicionada a um erlenmeyer contendo uma solução de um ácido forte cuja função é basicamente interromper o avanço da reação, e produzir o pH necessário para a reação de (4). Observe que com o processo catalisado sendo interrompido, a concentração do peróxido pode ser considerada constante, já que a reação de decomposição possui uma velocidade relativamente lenta. Deste modo o número de mol de peróxido de hidrogênio $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ presente na alíquota de volume $V_{\text{alíquota}}$ avaliada é dado pela equação:

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = (5/2) (V_{\text{KMnO}_4})[\text{KMnO}_4] \quad (5)$$

Onde 5/2 é a razão estequiométrica, V_{KMnO_4} (mL) o volume gasto de solução de permanganato de potássio cuja concentração é $[\text{K}_{\text{MnO}_4}]$ (mol L⁻¹). Tente demonstrar como obter essa equação.

Com este valor podemos facilmente calcular a concentração do peróxido do hidrogênio $[H_2O_2]$ ao longo do tempo:

$$[H_2O_2] = nH_2O_2 / \text{Valiquota} \quad (6)$$

Com estas informações já é possível traçar os gráficos conforme a lei de velocidade integrada desejada, permitindo obter o valor da constante de velocidade. Lembre-se que você irá inicialmente determinar qual a ordem da reação a partir da análise dos valores dos coeficientes de correlação linear para cada caso. Maiores detalhes serão fornecidos no procedimento experimental.

Material a ser usado:

Buretas; pipetas graduadas e volumétricas; provetas; erlenmeyers; cronômetro; peróxido de hidrogênio ($0,16 \text{ mol L}^{-1}$); solução de permanganato de potássio ($8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$); solução de cloreto férrico (a 6% m/m) e ácido sulfúrico diluído (1:5).

Procedimento Experimental:

- Colocar 5,0 mL da solução de ácido sulfúrico em dez erlenmeyers de 125 mL.
 - Colocar 100,0 mL da solução de peróxido de hidrogênio no erlenmeyer maior 250 mL (frasco reacional).
 - Adicionar, no frasco reacional, 10 mL da solução de cloreto férrico, utilizando uma pipeta graduada. Acionar o cronômetro quando 5 mL da solução do catalisador (cloreto férrico) tiverem sido adicionados. Agitar a mistura constantemente.
- Atenção: Manter o cronômetro funcionando até o final da experiência.
- Ao colocar todo o catalisador, retirar uma alíquota de 5,0 mL da mistura reacional. Colocar no erlenmeyer contendo a solução de ácido sulfúrico e titulá-la com a solução de permanganato de potássio. Anotar o volume gasto em cada titulação.
 - Repetir o procedimento descrito na etapa anterior, após 5 minutos, e nas etapas seguintes a cada 3 minutos até completar dez titulações. Anotar o volume gasto em cada caso.

Tratamento dos dados:

Os dados obtidos permitirão o preenchimento da tabela 1. Observe que após preencher a tabela você poderá fazer o gráfico de $\ln [H_2O_2] \times t$ e de $1/[H_2O_2] \times t$. Cada gráfico está de acordo com uma determinada ordem de reação, primeira e segunda, respectivamente, de modo que aquela que se ajustar melhor a lei de velocidade, seja de primeira ou de segunda, será o que fornecerá a ordem da reação. O parâmetro usado para esta análise é o coeficiente de correlação linear, ou seja, o gráfico que apresentar o coefi-

ente mais próximo de um define a ordem da reação. Após definir a ordem de reação basta aplicar a equação de lei de velocidade correspondente para determinar o valor da constante de velocidade, e posteriormente, o tempo de meia-vida.

Tabela 1. Resultados obtidos no experimento.

Titulação	t/ s	V _{KMnO4} / mL	n _{H2O2}	[H ₂ O ₂] / mol L ⁻¹	ln [H ₂ O ₂]	1/ [H ₂ O ₂]
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						

CONCLUSÃO

A prática desta aula nos permitiu determinar três importantes parâmetros cinéticos de uma reação química: a ordem da reação, a constante de velocidade e o tempo de meia-vida. Lembre-se que neste tipo de experimento é importante que tenhamos um número considerável de dados experimentais para que não possamos cometer erros quanto à definição da ordem de reação.

RESUMO

Nesta aula você aprendeu que o coeficiente de correlação linear de uma reta experimental pode nos informar qual a ordem da reação. A reação escolhida foi a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por um ácido de Lewis, no caso o cloreto férrico. O uso do catalisador se justificou pela relativa lentidão da velocidade com que ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio. Para determinar a concentração residual do peróxido presente em solução foi utilizada a técnica da permanganimetria. Conhecido os valores de concentração ao longo do tempo foi possível estabelecer duas retas experimentais, cada uma representando uma determinada lei de velocidade (primeira e segunda ordem). A partir do valor do coeficiente de correlação obtido, ou seja, aquele mais próximo de um, foi possível definir qual a ordem da reação. Com a ordem da reação definida, foi necessário apenas aplicar a equação de lei de velocidade correspondente para determinar o valor da constante de velocidade, e posteriormente, o tempo de meia-vida.





ATIVIDADES

Responda as seguintes questões:

1. Descreva e explique sucintamente o procedimento empregado neste experimento. Qual a reação envolvida?
2. Qual a função do FeCl_3 neste experimento? Proponha um mecanismo.
3. Qual a função da solução de ácido sulfúrico neste experimento?
4. O peróxido de hidrogênio é um oxidante muito usado na indústria. Neste experimento ele atua como um oxidante? Explique.
5. Como foram obtidos os gráficos neste experimento? Que informação o coeficiente de correlação linear nos fornece?
6. Neste experimento foi necessária a obtenção de uma solução de peróxido de hidrogênio 0,16 mol/L. Calcule como obter 1 litro desta solução a partir de uma solução de peróxido de hidrogênio : a) 30 volumes; b) 30% (m/v); c) 30% m/m. Dados: $d_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,44 \text{ g/mL}$; $M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34 \text{ g/mol}$.
7. Determine a constante da reação e o tempo de meia-vida a partir dos dados obtidos no experimento.



PRÓXIMA AULA

Caro aluno, na próxima aula você irá aprender como extrair informações como energia de ativação e o fator pré-exponencial empregando a Lei Empírica de Arrhenius. Até a próxima aula!

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; Físico-Química, vol. 1, 8ed., Editora LTC, São Paulo, 2008.
- CASTELLAN, G.; Fundamentos de físico-química, Editora LTC, São Paulo, 1972.
- MOORE, W. J.; Físico-química, vol 1, Editora Edgar Blucher, São Paulo, 1976.