

ESTUDO DA CINÉTICA DE REDUÇÃO DO AZUL DE METILENO

Glauber Silva Godoi

META

Desenvolver no aluno a capacidade de extrair informações a partir de ensaios em espectrofotômetro.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
determinar a constante de velocidade e a ordem da reação utilizando os métodos de ajuste linear de equações integradas e o método da velocidade inicial

PRÉ-REQUISITOS

Leis de velocidade e de velocidade integrada de reações químicas; dependência da constante de velocidade com a temperatura.

INTRODUÇÃO

Caro aluno, nesta última aula iremos aprender um pouco sobre o uso de um equipamento muito importante para estudos cinéticos, o espectrofotômetro. Este equipamento permite monitorar, a partir de dados de absorbância, a concentração de uma determinada espécie química presente no meio reacional. Devido a possibilidade de obtenção de uma grande quantidade de dados, em um tempo relativamente curto, esta técnica permite que usemos o método da velocidade inicial para determinação da ordem de reação. De qualquer forma iremos novamente usar o método do ajuste linear, apresentado na aula 13, para verificar o resultado obtido para a ordem de reação. Neste experimento a reação de redução do azul de metileno foi escolhida devido à possibilidade de monitoração da concentração do azul de metileno ao longo do avanço da reação a partir dos dados de absorbância obtidos.

EXPERIMENTO

Considerações importantes:

O azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$) é um composto aromático heterocíclico (Fig. 1) de massa molar $319,85 \text{ g mol}^{-1}$.

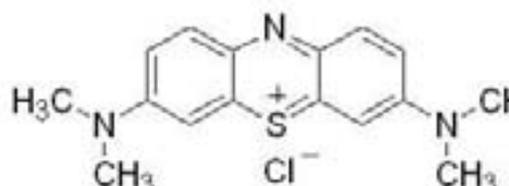


Figura 1: Azul de metileno.

Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Azul_de_metileno

Uma de suas aplicações é como indicador em reações redox, já que as soluções desta substância na forma oxidada (azul de metileno, AM) são azuis, enquanto que a sua forma reduzida (azul de leucometileno, AL) é incolor. O reagente redutor usado neste experimento é o ácido ascórbico (AA) ou Vitamina C.

A reação de redução do azul de metileno pelo ácido ascórbico produz o azul de leucometileno com conseqüente descoloração da solução, originalmente azul. Esta reação é esquematizada na figura 2. A mudança de coloração desta reação permite que a sua cinética seja acompanhada espectroscopicamente, com base na base na redução da absorbância da solução em 665 nm ao longo do tempo. Isto deve ao fato de que a absorção de luz por um soluto, em um solvente que não absorve o comprimento de onda específico da luz utilizada, depende apenas do caminho percorrido pela luz e da concentração do soluto (Lei de Beer-Lambert).

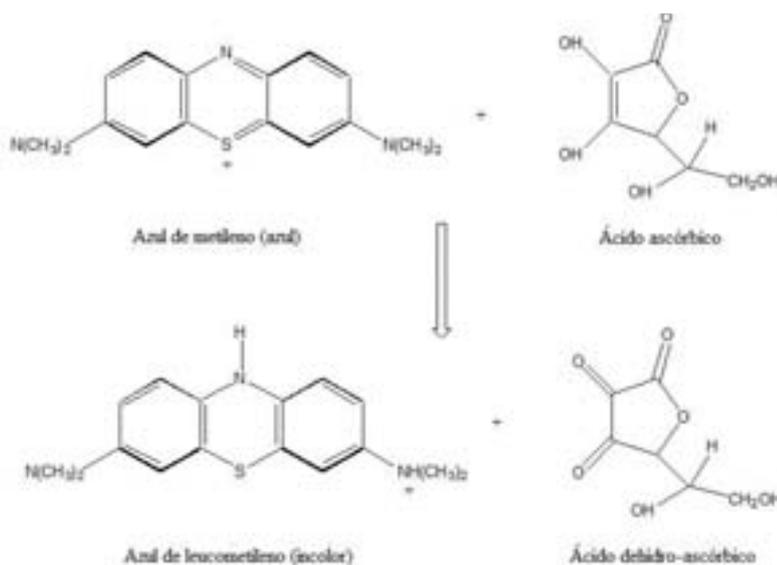


Figura 1: Reação entre o azul de metileno e o ácido ascórbico.
(Fonte: <http://pt.wikipedia.org>).

2. Material a ser usado:

Solução aquosa de azul de metileno ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); solução de ácido ascórbico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$); cronômetro; béqueres; tubos de ensaios; suporte para tubo de ensaio; pipetas; balão de fundo chato; cubetas de plástico; espectrofotômetro.

Procedimento Experimental:

Operação do espectrofotômetro:

- Ajuste o espectrofotômetro para o comprimento de onda de 665 nm.
- Ajuste o zero de absorvância no espectrofotômetro com uma cubeta contendo água destilada.

Condições de ensaio:

I

- Em um tubo de ensaio coloque 6 mL de solução de azul de metileno (AM);
- Retire uma alíquota da solução de AM e coloque em uma cubeta de plástico;
- Insira esta cubeta no suporte do espectrofotômetro;
- Guarde o tubo de ensaio na estante;
- Em outro tubo coloque 4 mL da solução de ácido ascórbico (AA).
- Retire uma alíquota da solução de AA e coloque em uma cubeta de plástico;
- Insira esta cubeta no suporte do espectrofotômetro e em seguida leia as absorvâncias das soluções de AM e de AA a 665 nm.
- Adicione a solução de AM no tubo de ensaio contendo a solução de AA e agite bem.
- Retire uma alíquota da solução preparada em (h), coloque em uma cubeta de plástico e em seguida no suporte do espectrofotômetro;
- Em seguida leia a absorvância da solução preparada em (h) e anote o primeiro valor de absorvância que aparecer e acione simultaneamente o cronômetro. Este será o seu valor de absorvância no tempo zero (A_0).
- Anote valor de absorvância em intervalos de 10 s no primeiro minuto, depois em intervalos de 20 em 20 s, nos três próximos minutos, até se obter um valor de absorvância constante. Este valor final de absorvância corresponderá à absorvância no tempo infinito (A_∞).

II

Repita o procedimento usado para a condição 1, utilizando 3 mL da solução de AM.

III

Repita o procedimento usado para a condição 1, utilizando 1 mL da solução de AM.

Tratamento dos dados:

A partir dos resultados obtidos preencha a tabela 1 para todas as condições de ensaio realizadas à 25 °C.

Tabela 1: Modelo de tabela para preenchimento dos resultados obtidos.

t / s	A	ln A	ln (A _∞ - A _t) / A _∞ - A ₀)
t ₀	A ₀		
t	A		
...
t _∞	A _∞		-

Para o cálculo da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem da reação iremos usar dois procedimentos distintos:

Procedimento 1:

Faça o ajuste linear de primeira ordem para o gráfico de ln A x t.

Procedimento 2:

Faça o ajuste linear de primeira ordem para o gráfico do tipo $\ln[(A_{\infty} - A_t)/(A_{\infty} - A_0)]$ x t e compare com os valores obtidos no procedimento 1.

A próxima etapa é o cálculo das velocidades iniciais (v_i) a partir das curvas, através da regressão linear dos trechos iniciais das mesmas. Faça uma figura contendo somente os trechos usados na regressão. Apresente os valores de v_i em uma tabela.

Para finalizar, calcule a ordem da reação a 25o C em relação ao azul de metileno, através do método da velocidade inicial. Apenas lembrando, este método consiste em observar o tipo de dependência entre a velocidade inicial da reação e a sua respectiva concentração inicial. Se a dependência for linear a reação é de primeira ordem. Caso seja quadrática a reação é de segunda ordem.

CONCLUSÃO

Nesta aula vimos a importância da técnica de espectrofotometria para a determinação da concentração de azul de metileno ao longo da reação envolvendo a sua redução provocada pelo ácido ascórbico. Este procedimento permitiu obter informações sobre a constante de velocidade de reação, a velocidade inicial da reação para diferentes concentrações, bem como a ordem da reação.



RESUMO

A reação de redução do azul de metileno provocada pelo ácido ascórbico foi monitorada em um espectrofotômetro, permitindo determinar importantes parâmetros cinéticos como a velocidade inicial da reação, a ordem da reação com respeito ao azul de metileno, bem como a constante de velocidade k' . Esta constante, denominada de pseudo-primeira ordem, possui este nome pelo fato de que a concentração de ácido ascórbico neste caso é considerada praticamente constante (200 vezes superior ao do azul de metileno). Caso o objetivo fosse avaliar a constante de velocidade da reação seria necessário realizar posteriormente o mesmo procedimento, porém, tornando a concentração do azul de metileno constante ao longo do experimento, o que pode ser conseguido simplesmente trabalhando com uma concentração muito superior em relação à concentração de ácido ascórbico. Após estas duas análises, seria possível definir o valor da constante da reação k .



ATIVIDADES

Responda as seguintes questões:

1. Compare os valores das constantes de velocidade obtidos pelos diferentes métodos, e para um mesmo método, em diferentes concentrações. Discuta as razões para eventuais diferenças.
2. Fale sobre o método das velocidades iniciais para determinação de ordens de reação. Por que a aplicação deste método é válida apenas para as velocidades iniciais? Explique como você definiu a região do gráfico para o qual esta hipótese é válida.
3. Determine o tempo de meia-vida a partir dos valores de constante de velocidade. Explique o que ele significa, e a que reagente se refere.
4. Pesquise sobre o significado da Lei de Beer-Lambert.

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.