

DETERMINAÇÃO DA ORDEM DA REAÇÃO ENTRE O ÍON TIOSSULFATO E ÁCIDO SULFÚRICO EMPÍRICAMENTE

*Fernando Fernandes Pereira¹
Carlos Luiz Leal Borgue²*

RESUMO

O presente artigo é um relato experimental do estudo cinético de determinação da ordem de reação entre o ácido sulfúrico e o íon tiosulfato através do método gráfico.

Palavras-chave: ordem de reação, método gráfico, relato experimental.

ABSTRACT

This paper is an empirical study of the reaction between sulfuric acid and tiosulfate ion. The graphic method has been used to determine the order of this reaction.

Key words: order of reaction, empirical study, graphic method.

OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

Estudar a cinética da reação entre o ácido sulfúrico e o íon tiosulfato e avaliar o comportamento da velocidade de reação, quando é variada a concentração dos reagentes. Determinar a ordem da reação através do método gráfico.

INTRODUÇÃO

O termo cinética foi originalmente usado em relação a movimento. Assim, a teoria cinética dos gases trata de suas propriedades que dependem do movimento das partículas. A Cinética Química estuda as velocidades das reações químicas e todos os fatores que as influenciam, tentando explicar o comportamento macroscópico dos sistemas em termos de modelos microscópicos. O estudo das velocidades de reação é de grande interesse no campo da tecnologia química³.

A velocidade de uma reação é uma medida do tempo de aparecimento de um reagente ou aparecimento de um produto, podendo ser definida em relação a qualquer componente de uma reação. Muitos fatores interferem diretamente na velocidade das reações, como veremos a seguir⁴.

¹ Bacharel em Química e aluno de pós-graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

² Bacharel em Química, professor aposentado do Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

³ FORMOSINHO, Sebastião J.. Fundamentos de cinética Química. Lisboa: Fundação Calouste Galbenkin, 1982.

⁴ Apostila de Cinética Química da USP. Endereço: <http://ce.esalq.usp.br/dce/arquimedes/Atividade09.pdf>

Fatores que alteram a velocidade das reações⁵

- **Concentração dos reagentes:** Normalmente, quanto mais concentrados os reagentes, maior a velocidade de reação. Existem, porém, exceções para esta regra.

- **Temperatura:** Normalmente, a velocidade das reações cresce com o aumento de temperatura. Um aumento de 10 K pode dobrar a velocidade de reação.

- **Estado físico dos reagentes:** A velocidade das reações depende da superfície específica reativa, por isso segue a ordem: gases > soluções > líquidos puros > sólidos.

- **Presença de catalisador ou inibidor:** O catalisador acelera uma reação, enquanto o inibidor retarda.

- **Luz:** A presença ou não de luz de um determinado comprimento de onda também pode acelerar certas reações químicas.

As reações podem ser agrupadas em duas amplas categorias: homogêneas – quando ocorrem em uma única fase – e heterogêneas – quando o aspecto da mistura não é uniforme e a reação ocorre na separação entre as fases, tal como acontece quando são utilizados catalisadores sólidos. Veja os exemplos abaixo:

Reações homogêneas

$H_2 + I_2 = 2 HI$ é Em fase gasosa

$CH_3COCl + CH_3CH_2OH = CH_3COOCH_2CH_3$ é Em fase líquida

Reações heterogêneas

$CH_3CH_2OH = C_2H_4 + H_2O$
 $\begin{matrix} Al_2O_3 \\ Pt / Ni / Pd \end{matrix}$

$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$

Leis de velocidade⁶

A cinética formal aborda o estudo das equações cinéticas sob um ponto de vista puramente matemático. Atribui-se sinal positivo para produtos formados e negativo para reagentes consumidos.

- **Leis de velocidade de ordem zero:** Uma reação é de ordem zero quando

⁵ Apostila de Cinética Química da USP. **Endereço:** <http://ce.esalq.usp.br/dce/arquimedes/Atividade09.pdf>

⁶ LATHAM, Joseph Lionel. **Cinética elementar de reação.** Editora da Universidade de São Paulo: São Paulo, 1974. Tradução: Mário Turi Cataldi.

sua velocidade independe da concentração dos reagentes. Não são muito comuns reações deste tipo, pois a maioria das reações segue leis de primeira ou segunda ordem. A equação geral de uma reação de ordem zero é: $M \rightarrow \text{produtos}$, que tem a seguinte lei de velocidade: $-d[M]/dt = k$. Se integrarmos os dois membros, temos:

$$-d[M] = k \cdot dt$$

$$-[M] = k \cdot t$$

Em $t = 0$, $[M] = [M]_0$, o que nos fornece a lei de velocidade integrada para reações de ordem zero: $[M] = -k \cdot t + [M]_0$

A forma integrada da lei de velocidade mostra que o gráfico da concentração de M em função do tempo nos fornece uma reta cuja inclinação será a constante de velocidade de ordem zero aparente.

Esta constante deverá ter a mesma unidade da velocidade da reação, mol/m³.s. Seu significado é que a velocidade da reação independe da concentração de qualquer reagente e pode ser observada apenas se as concentrações dos reagentes não puderem variar à medida que a reação se desenvolve, o que é bastante incomum. Estas reações não são encontradas comumente. Um exemplo de reação deste tipo poderia ser uma reação no eletrodo onde apenas o material adsorvido na superfície deste pudesse reagir.

Leis de velocidade de primeira ordem: Reações de primeira ordem são aquelas nas quais a velocidade de reação é proporcional à concentração de um reagente. A equação geral é: $M \rightarrow Q$, as equações diferenciais são, então, $-d[M]/dt = d[Q]/dt$. Integrando-se esta lei de velocidade, temos: $-d[M]/M = k \cdot dt \Rightarrow \ln [M]/[M]_0 = -k \cdot t$

Então, uma reação deste tipo apresenta um gráfico linear de $\ln[M]$ x tempo. Quando se trabalha com reações de primeira ordem, é mais conveniente o uso da meia vida em vez da constante de velocidade. A meia vida de uma substância reagente é o tempo necessário para que metade da quantidade original reaja. Ao final do tempo de meia vida, 50 % das espécies originais desaparecem. A meia vida está diretamente relacionada com a constante de velocidade de uma reação de primeira ordem através da equação geral:

$$\ln(M/M_0) = -k \cdot t$$

$$\ln(0,5) = -k \cdot t^{1/2}$$

$$k = 0,693/t^{1/2}$$

$$t^{1/2} = 0,693/k$$

Para qualquer outro tipo de reação que não seja de primeira ordem, a meia vida não é constante, porém se altera dependendo da extensão de ocorrência da reação. Por isso, a meia vida é usada para descrever reações de primeira ordem.

Lei de velocidade de segunda ordem: Reações de segunda ordem são aquelas nas quais a velocidade de reação é proporcional ao produto das concentrações dos reagentes. Uma lei de velocidade de segunda ordem deve envolver dois reagentes, para ambos a concentração depende do tempo. A equação geral pode ser: $2 M \rightarrow Q$ e sua lei de velocidade, $-d[M]/dt = k \cdot [M]^2$

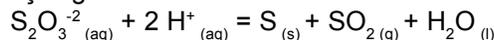
Integrando, temos:

$$-d[M]/[M]^2 = +k \cdot [M]$$

$$1/[M] = -k \cdot t$$

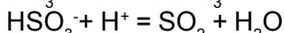
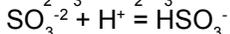
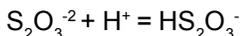
Uma reação de segunda ordem envolvendo dois reagentes idênticos, que significa, neste caso, um único reagente duas vezes, irá fornecer uma linha reta, se, tanto $1/[M]$ quanto $[M]_0/[M]$ forem plotadas em função do tempo.

A lei de velocidade da reação em estudo não é tão simples de ser descrita, pois ela é formada por uma sucessão de etapas consecutivas. Abaixo, mostra-se a equação global.

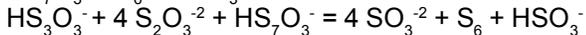
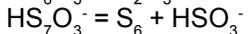
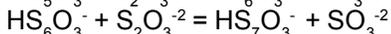
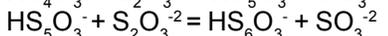
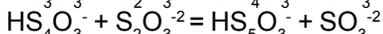
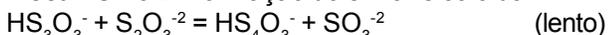


Os mecanismos propostos para esta reação quanto à formação de anidrido sulfuroso e enxofre coloidal são mostrados na página a seguir.

Mecanismo 1: Formação de anidrido sulfuroso



Mecanismo 2: Formação do enxofre coloidal

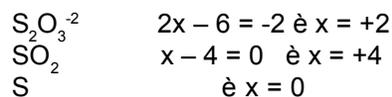


A partir destes mecanismos são propostas duas lei de velocidade diferentes:

$$d[S]/dt = k' \cdot [S_2O_3^{2-}]^{3/2} \cdot [H^+]^{1/2}$$

$$d[SO_2]/dt = k'' \cdot [S_2O_3^{2-}]^2 \cdot [H^+]$$

A variação do número de oxidação do enxofre nesta reação, que é chamada de auto-oxirredução (pois o enxofre se oxida e se reduz simultaneamente), pode ser calculada, como mostrado na página a seguir.



Então, as meias equações podem ser escritas como mostrado abaixo.

Oxidação: $\text{S}^{+2} = \text{S}^{+4} + 2 \text{ elétrons}$

Redução: $\text{S}^{+2} + 2 \text{ elétrons} = \text{S}^0$

Global: $2 \text{ S}^{+2} = \text{S}^{+4} + \text{S}^0$

Metodologia de estudo: Determinação da ordem parcial de reação em relação ao tiosulfato e ao ácido sulfúrico.

Materiais Necessários

- 2 pipetas de 10ml
- 2 buretas de 25ml
- 4 copos de 25ml
- Soluções de H_2SO_4 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ambas de concentração 0,5 M
- 8 tubos de ensaio

Experimental

Primeira parte: Nesta primeira etapa do estudo, a reação foi feita mantendo-se constante a concentração do ácido e variando-se a de tiosulfato. Assim, será traçado um gráfico de log da concentração de tiosulfato por $-\log$ do inverso do tempo de reação, o que nos fornecerá uma reta cujo coeficiente angular é a ordem parcial da reação em relação a este composto.

Procedimentos: Em 4 tubos de ensaio, adicionou-se solução de tiosulfato de sódio preparada em diferentes concentrações. Em 4 copos de 50ml, solução de ácido sulfúrico de concentrações iguais, conforme mostra a tabela de dados obtidos empiricamente a seguir. Misturou-se o conteúdo dos tubos nos respectivos copos e, utilizando um cronômetro, preencheu-se a referida tabela. Para a detecção do ponto final de reação, foi colocado embaixo do copo um papel com um X grafado, o cronômetro foi parado quando não se conseguia mais visualizar o X, garantindo que quantidades iguais de produto haviam sido formadas, conforme ilustrado pelas figuras a seguir.



Figura 1: Material utilizado no experimento

Na figura 02, o experimento é iniciado. Gradativamente, não se consegue mais visualizar o x, conforme mostra a figura 03.



Figura 2: Execução do experimento

Figura 3: Execução do experimento (2)

Tabela 1: Diluições sucessivas e concentrações da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Tubo	Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Volume de H_2O	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$
1	10 mL (0,5 M)	-----	0,5 M
2	5 mL (0,5 M)	5 mL	0,25 M
3	5 mL (0,25 M)	5 mL	0,125 M
4	5 mL (0,125 M)	5 mL	0,0625 M
5	5 mL (0,0625 M)	5 mL	0,0312 M

Tabela 2: Dados experimentais

Copo	[H ₂ SO ₄]	[Na ₂ S ₂ O ₃]	T	1/t
1	0,125 M	0,25 M	29 s	0,0345 s ⁻¹
2	0,125 M	0,125 M	72 s	0,0139 s ⁻¹
3	0,125 M	0,0625 M	168 s	0,0059 s ⁻¹
4	0,125 M	0,0312 M	239 s	0,00418 s ⁻¹

Observações 1: Notou-se que quanto mais concentrada a solução de tiosulfato, menor era o tempo de reação, conforme mostrado na tabela 2. A reação foi bem rápida quando se trabalhou com a solução mais concentrada; com a solução mais diluída, porém, o tempo de reação foi bastante grande em relação à primeira.

Na tabela 3 abaixo, estão os valores dos pontos para o gráfico.

-log [S ₂ O ₃ ⁻²]	- log 1/t
0,602	1,462
0,903	1,857
1,204	2,23
1,506	2,379

Esses pontos foram plotados no programa Origin e, utilizando a função fit linear do programa, obteve-se a reta $y = 1,0267 \cdot x + 0,9076$. A tangente deste gráfico é, portanto, 1,0267, que é a ordem de reação em relação ao tiosulfato.

Segunda parte: Nesta segunda etapa do estudo, a reação foi feita mantendo-se constante a concentração de tiosulfato e variando-se a de ácido sulfúrico. Assim, será traçado um gráfico de $-\log$ da concentração de ácido sulfúrico por $-\log$ do inverso do tempo de reação, o que nos fornecerá a ordem de reação em relação

ao ácido.

Procedimentos: Em 4 tubos de ensaio, adicionou-se 4ml de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3 M e em outros 4 solução de ácido e água de forma que o volume total da mistura fosse de 10ml. Misturou-se o conteúdo da mesma forma da primeira parte e foi preenchida a tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Dados experimentais

Tubo	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$	T	1/t
1	0,25 M	0,125 M	27 s	$0,37 \text{ s}^{-1}$
2	0,125 M	0,125 M	35 s	$0,028 \text{ s}^{-1}$
3	0,0625 M	0,125 M	44 s	$0,022 \text{ s}^{-1}$
4	0,0312 M	0,125 M	64 s	$0,0156 \text{ s}^{-1}$

Observações 2: Notou-se que quanto mais concentrada a solução de ácido sulfúrico, menor era o tempo de reação, conforme mostrado na tabela 4. Variações na concentração de ácido sulfúrico interferiram bem menos na velocidade de reação do que quando variava-se a de tiosulfato. A concentração de ácido sulfúrico deve ser multiplicada por 2 se quisermos saber a concentração de prótons, já que cada molécula não dissociada deste ácido tem 2 prótons ionizáveis.

Na tabela 5 abaixo, estão os pontos para o gráfico.

$-\log [\text{H}_2\text{SO}_4]$	$-\log 1/t$
0,602	1,431
0,903	1,552
1,204	1,657
1,505	1,806

Esses pontos foram plotados no programa Origin e, utilizando a função fit linear do programa, obteve-se a reta $y = 0,408.x + 1,81$. A tangente deste gráfico é, portanto, 0,408, que é a ordem de reação em relação ao ácido sulfúrico.

Conclusões: Esta é uma reação muito boa para o estudo cinético, pois permite, através da técnica de colocar um X grafado em papel embaixo do recipiente onde a reação foi feita, a fácil detecção de seu ponto final. Consultando o livro *Fundamentos de Cinética Química*, de Sebastião J. Formosinho, a ordem desta reação em relação ao ácido sulfúrico é 0,5 e em relação ao tiosulfato é 1,2. Experimentalmente com a realização desta experiência encontrou-se que a ordem de reação em relação ao ácido sulfúrico é de 0,48 e em relação ao tiosulfato, 1,0267. Abaixo são calculados os erros experimentais da prática.

Cálculo dos erros experimentais

a. Em relação ao tiosulfato

1,2 — 100 %

1,0276 — x %

$x = 85,55$ %

O erro experimental em relação à ordem do tiosulfato é de 14,45 %

b. Em relação ao ácido

0,5 — 100%

0,48 — x %

$x = 96$ %

O erro experimental em relação à ordem do ácido é de 4 %

A lei de velocidade obtida empiricamente foi: $v = k. [S_2O_3^{2-}]^{1,0267}. [H_2SO_4]^{0,48}$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FORMOSINHO, Sebastião J. *Fundamentos de cinética Química*. Lisboa: Fundação Calouste Galbenkin, 1982.

Apostila de Cinética Química da USP. Endereço: <http://ce.esalq.usp.br/dce/arquimedes/Atividade09.pdf>

LATHAM, Joseph Lionel. *Cinética elementar de reação*. Tradução: Mário Turi Cataldi. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1974.