

bida, e aos Srs. Jorge Cesar Mansini e Carlos Alberto Cardoso Furtado pela colaboração dada na obtenção dos dados experimentais.

Referências Bibliográficas

- ¹ Arena G.; Rizzarelli, E.; Sammartano, S.; Rigano, C. *Talanta* (1979) 26, 1.
- ² Boss, M. *Anal. Chim. Acta* (1977) 90, 61.
- ³ Seymour, M. D.; Clayton, J. W.; Fernando, Q. *Anal. Chem.* (1977) 49, 1429.
- ⁴ Ivaska, A.; Nagypal, I. *Talanta* (1980) 27, 721.
- ⁵ Barry, D.M.; Meites, L. *Anal. Chim. Acta* (1974) 68, 435.
- ⁶ Murtlow, D.; Meites, L. *Anal. Chim. Acta* (1977) 92, 285.
- ⁷ Anfalt, T.; Jagner, D. *Anal. Chim. Acta* (1971) 57, 165.
- ⁸ McCallum, C.; Midgley, D. *Anal. Chem.* (1976) 48, 1232.
- ⁹ Godinho, O. E.S.; Aleixo, L. M. *Anal. Biochem.* (1981) 112, 323.
- ¹⁰ Godinho, O. E. S., Aleixo, L. M.; Alves, J. P. H. *Anal. Biochem.* (1982) 123, 244.
- ¹¹ Godinho, O. E. S., Aleixo, L. M.; Alves, J. P. H. *An. Acad. brasil. Ciênc.* (1985) 57(3), 305.
- ¹² Pehrsson, L., Ingman, F.; Johansson, A. *Talanta* (1976) 23, 769.
- ¹³ Gran, G. *Analyst* (1952) 77, 661.
- ¹⁴ Martell, A.E.; Smith, R. M. *Critical Stability Constants*, New York-London, Plenum Press, 1977, vol. 3, p. 161.
- ¹⁵ Rayan, K. S.; Martell, A.E. *Inorg. Chem.* (1965) 4, 462.
- ¹⁶ Tate, S. S., Grzybowiski, A. K.; Datta, S. P. J. *Chem. Soc.* (1965), 3905.
- ¹⁷ Aleixo, L. M., da Costa, W.F.; Godinho, O. E. S., trabalhos em andamento.
- ¹⁸ dos Reis, B. F., Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 1986.

ARTIGO

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DA CICLOPENTANONA COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO AQUOSA POR INTERFEROMETRIA

José Schifino e Marcelo H. Gehlen

*Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500 – 91500 – Porto Alegre – (RS)*

Recebido em 13/10/86

ABSTRACT

The rate constant for the reaction of cyclopentanone and sodium hydroxide in aqueous solution was determined by an interferometric technique. The method, based on refractive indexes changes has proved to be kinetically reliable. The resulting second order rate constant $(9,7 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 30°C compares well with the value given in the literature.

INTRODUÇÃO TEÓRICA

A técnica interferométrica pode ser aplicada no estudo cinético de reações em solução com a vantagem de permitir o uso de soluções diluídas cujo comportamento pode ser comparado ao de uma solução ideal. Devido a capacidade que os interferômetros óticos apresentam de permitir determinar com grande precisão índices de refração de gases e líquidos, os mesmos tem sido utilizados como ferramenta

analítica. A interferometria tem sido utilizada na análise de misturas gasosas¹, na determinação da concentração de solutos^{2,3} e na medida de velocidades de reação⁴. Variações mínimas no índice de refração podem ser detectadas pelo interferômetro fazendo com que a cinética possa ser acompanhada com facilidade.

O objetivo do presente trabalho é demonstrar a aplicabilidade da técnica interferométrica em estudos cinéticos de reações em solução. Embora conhecida há bastante tempo, a técnica interferométrica é pouco utilizada em determinações cinéticas devido, em alguns casos, à dificuldade de interpretação dos resultados.

EXPERIMENTAL

A reação ciclo – $\text{C}_5\text{H}_8\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{COO}^-$ foi estudada em solução aquosa empregando a técnica interferométrica. O interferômetro Jena – LI3 foi utilizado nas determinações. Células com percurso ótico de 40 mm foram

adaptados para permitir a termostatização a fim de que a reação pudesse ser conduzida a $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

O interferômetro Jena - LI3 utiliza o princípio interferencial de Rayleigh e Löwe possuindo duas células onde são colocados, respectivamente, o solvente puro e a solução cujo índice de refração se deseja medir. As leituras são feitas em um tambor graduado acoplado a um parafuso micrométrico e dotado de escala de 0 a 3000 unidades interferométricas. Em estudos cinéticos é dispensável a conversão de unidades interferométricas em índices de refração porquanto existe proporcionalidade entre estes valores.

RESULTANTES EXPERIMENTAIS

O índice de refração de uma solução contendo um único soluto, sob condição de temperatura e pressão constantes é dado por

$$\eta(C_i) = \eta^* + f(C_i) \quad (1)$$

onde $\eta(C_i)$ = índice de refração da solução
 η^* = índice de refração do solvente
 $f(C_i)$ = função da concentração do soluto, C_i

Para soluções diluídas demonstra-se que

$$\eta(C_i) = \eta^* + K_i C_i \quad (2)$$

O interferômetro permite medir, com grande precisão, diferenças de índices de refração e, de acordo com a equação (2)

$$\Delta\eta = \eta(C_i) - \eta^* = K_i C_i \quad (3)$$

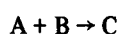
Fazendo uso de unidades interferométricas arbitrárias para medir $\Delta\eta$, podemos escrever

$$\Phi_i = K_i C_i \quad (4)$$

Φ_i representa a diferença de índices de refração entre solução e solvente, expressa em unidades interferométricas, e K_i é uma constante para um dado soluto e solvente. Em soluções com mais de um soluto, as contribuições individuais para o índice de refração devem ser consideradas

$$\Phi = \sum_{i=1}^l \Phi_i = \sum_{i=1}^l K_i C_i \quad (5)$$

Para uma cinética de segunda ordem, irreversível, do tipo



podemos escrever⁵

$$\frac{dx}{dt} = K(C_{A_0} - x)(C_{B_0} - x) \quad (6)$$

onde C_{A_0} e C_{B_0} representam as concentrações iniciais de A e B, respectivamente, e x representa a quantidade de reagente por unidade de volume transformada em produtos. A integração da equação (6) para $C_{A_0} \neq C_{B_0}$ fornece

$$x = \frac{C_{A_0} \cdot C_{B_0} [\exp(C_{A_0} - C_{B_0}) kt - 1]}{C_{A_0} \cdot \exp(C_{A_0} - C_{B_0}) kt - C_{B_0}} \quad (7)$$

Usando a equação (5), para o sistema em estudo, temos

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}_t &= K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C = K_A (C_{A_0} - x) + K_B (C_{B_0} - x) + \\ &+ K_C (C_{C_0} + x) \end{aligned} \quad (8)$$

Partindo de A e B, $C_{C_0} = 0$ e portanto

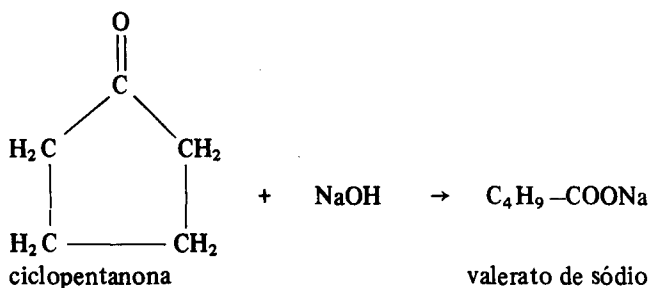
$$\bar{\Phi}_t = K_A C_{A_0} + K_B C_{B_0} - x(K_A + K_B - K_C) \quad (9)$$

Fazendo $K_A C_{A_0} + K_B C_{B_0} = \bar{\Phi}_0$ e substituindo o valor de x obtido em (7) chega-se a

$$\bar{\Phi}_t = \bar{\Phi}_0 + [K_C - (K_A + K_B)] \cdot \quad (10)$$

$$\frac{C_{A_0} \cdot C_{B_0} [1 - \exp(C_{A_0} - C_{B_0}) kt]}{C_{B_0} - C_{A_0} \cdot \exp(C_{A_0} - C_{B_0}) kt}$$

Inicialmente foram determinadas as constantes K_i (equação 4) para os participantes da reação.



A reação acima foi estudada como sendo um processo elementar (6) embora se possa admitir um processo subsequente mais complexo levando a produtos de condensação. A consistência da equação cinética obtida confirma a primeira hipótese nas condições em que a reação foi conduzida. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela I.

A reação da ciclopentanona com o hidróxido de sódio é uma reação de segunda ordem e foi estudada na temperatura de 30°C a partir de uma concentração inicial de ciclopentanona igual a 0,0553M e de uma concentração inicial de hidróxido de sódio igual a 0,0503M. A célula com percurso ótico de 40 mm foi selecionada de modo a fornecer uma variação adequada, em unidades interferométricas, no transcurso da reação.

Substituindo os valores das constantes K_i e das concentrações iniciais em (10) e fazendo $\bar{\Phi}_t - \bar{\Phi}_0 = \Delta\Phi$, obtém-se:

$$\frac{1}{0,005} \ln \left[\frac{8,734 + 0,0503\Delta\Phi}{8,734 + 0,0553\Delta\Phi} \right] = kt \quad (11)$$

Tabela I. Constantes K_1 (U.I. $\ell \cdot \text{mol}^{-1}$) para os participantes da reação ciclopentanona + NaOH $\rightarrow$ valerato de sódio a 30°C

Hidróxido de sódio		Ciclopentanona		Valerato de sódio	
$C_i(\text{M})$	$\bar{\Phi}(C_i)$	$C_i(\text{M})$	$\bar{\Phi}(C_i)$	$C_i(\text{M})$	$\bar{\Phi}C_i$
0,1005	2780	0,1115	2740	0,0970	—
0,0503	1318	0,0558	1280	0,0485	2250
0,0251	660	0,0279	630	0,0243	1100
0,0126	330	0,0139	317	0,0122	560
0,0630	164	0,0070	160	0,0061	270
$K_A = 26360$		$K_B = 22960$		$K_C = 46180$	

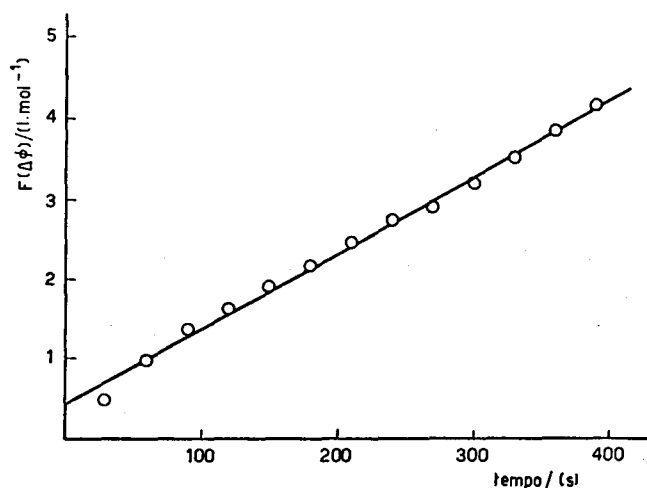


Figura 1. Representação gráfica da função $F(\Delta\Phi) = (1/0,005) \ln [(8,734 + 0,0503\Delta\Phi)/(8,734 + 0,0553\Delta\Phi)]$ em função do tempo para a reação da ciclopentanona 0,0553M com hidróxido de sódio 0,0503M na temperatura de 30°C .

Chamando de $F(\Delta\Phi)$ o primeiro membro da equação (11) é fácil verificar que o coeficiente angular da reta obtida em um gráfico $F(\Delta\Phi) \times t$ fornece a constante de velo-

cidade da reação em estudo. Na figura 1 estão representados os resultados na forma da equação (11). A constante de velocidade obtida utilizando os método dos mínimos quadrados é igual $(9,7 \pm 0,2) \times 10^{-3} \ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (erro igual a 1σ).

CONCLUSÕES

A correlação obtida na figura 1 demonstra a validade da equação (11) e comprova que a reação em estudo segue uma cinética de segunda ordem nas condições em que foi realizada. O fato da reta obtida não passar pela origem conforme prevê a equação (11) se deve a um deslocamento na escala dos tempos, uma vez que um lapso de tempo decorre entre o início da reação e a primeira medida efetuada.

A constante de velocidade obtida, $(9,7 \pm 0,2) \times 10^{-3} \ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ concorda com o valor fornecido por Gardiner (6), calculado a 30°C pela aplicação da equação $K = 1,3 \times 10^6 \exp(-11200/RT)$.

O método interferométrico se revelou adequado para a determinação de constantes de velocidade de reações em solução e a presição se situa dentro do esperado em medidas desta natureza.

BIBLIOGRAFIA

- Hanson, D.N.; Maimoni, A.; *Analyt. Chem.* (1959), 31, 77.
- Vajgand, V.; Todorovski, T.; *Jena Review*, (1970), 1, 37 e referências.
- Todorovski, T.; Kalpakdzigian, M.; Seiztrakov, B.; *Jena Review*, (1974) 5, 275.
- Daniel Jr., B.L.; *J. Phys. Chem.* (1935), 39, 199.
- Benson, S.W.; "The Foundations of Chemical Kinetics", McGraw-Hill, N. York, 1960.
- Gardiner Jr., W.C.; "Rates and Mechanism of Chemical Reactions", W.A. Benjamin Inc., N. York, 1969.