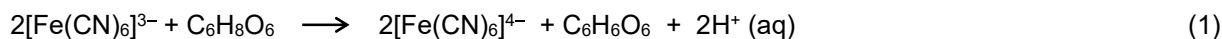


**IX – ESTUDO DO EFEITO DA FORÇA IÓNICA NA VELOCIDADE DA REACÇÃO DE REDUÇÃO
DO ANIÃO HEXACIANOFERRATO PELO ÁCIDO ASCÓRBICO**

1. INTRODUÇÃO

A reacção de redução do anião hexacianoferrato(III), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, pelo ácido ascórbico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, designado posteriormente por AH_2 , pode ser representada pela equação química



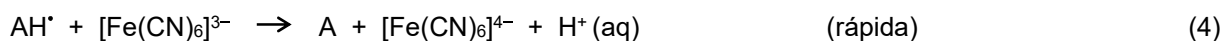
O mecanismo proposto para esta reacção envolve a formação do anião ascorbato, AH^- , através da ionização do ácido ascórbico



De seguida dá-se a transferência de um electrão para o anião hexacianoferrato(III), formando-se o radical ascorbato, AH^\bullet , num passo lento, que determina a velocidade da reacção



Dá-se então uma nova transferência de um electrão do radical formado para o anião hexacianoferrato(III), para dar o produto final, A, ácido desidroascórbico



A equação de velocidade para a reacção pode ser deduzida com base na teoria do estado estacionário, obtendo-se

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{AH}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{k_{-1}[\text{H}^+] + k_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} \quad (5)$$

Como o passo 2 do mecanismo (equação 3) é lento, $k_{-1}[\text{H}^+] \gg k_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, sobretudo para concentrações baixas de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, pode simplificar-se a equação (5) para

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{AH}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{k_{-1}[\text{H}^+]} \quad (6)$$

Se se utilizar uma concentração moderadamente elevada de H^+ , verifica-se que não há variação de pH durante a reacção, podendo, então, escrever-se

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{dt} = k' \frac{[\text{AH}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{H}^+]} \quad (7)$$

com $k' = 2k_1k_2 / k_{-1}$, e

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{dt} = k [\text{AH}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \quad (8)$$

sendo $k = k' / [\text{H}^+]$.

A influência da força iónica no processo global pode ser discutida com base na teoria do estado de transição (conjuntamente com a teoria das colisões), considerando o processo



sendo A e B espécies iónicas, de cargas z_A e z_B , respectivamente, M^\ddagger o complexo activado, cuja carga será $(z_A + z_B)$. A constante de equilíbrio entre o complexo activado e os reagentes, é definida como a razão das respectivas actividades

$$K^\ddagger = \frac{a_{\text{M}^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{c_{\text{M}^\ddagger} \gamma_{\text{M}^\ddagger}}{c_A c_B \gamma_A \gamma_B} \quad (10)$$

Uma vez que a velocidade de formação de produtos é proporcional à concentração do complexo activado, usando a equação (10) obtém-se

$$\text{velocidade} = (RT / N_A h) c_{\text{M}^\ddagger} = (RT / N_A h) K^\ddagger c_A c_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\text{M}^\ddagger}} \quad (11)$$

pelo que a velocidade específica é dependente da razão dos coeficientes de actividade.

$$k = (RT / N_A h) K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\text{M}^\ddagger}} \quad (12)$$

Os coeficientes de actividade são, em geral, referidos a diluição infinita, sendo a velocidade específica nesse estado padrão, k_0 , expressa por $(RT/N_A h)K^\ddagger$, e portanto

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\text{M}^\ddagger}} \quad (13)$$

ou, logaritmando

$$\log k = \log k_0 + \log \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\text{M}^\ddagger}} \quad (14)$$

De acordo com a teoria de Debye-Hückel, a relação entre os coeficientes de actividade de um ião e a força iónica da solução é, para soluções diluídas

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} \quad (15)$$

sendo I a força iónica do meio, a a distância de máxima aproximação entre o ião i e outro, tomado como referência, A e B constantes para uma determinada temperatura (constantes de Debye-Hückel).

Substituindo na equação (14), e adoptando um valor médio, a , para a distância de máxima aproximação, é possível obter

$$\log k = \log k_o + \frac{2Az_A z_B I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} \quad (16)$$

Para muitos iões o produto Ba é muito próximo de 1 e, em situações em que se trabalha com baixas concentrações, pode simplificar-se a equação (16) para

$$\log k = \log k_o + 2Az_A z_B I^{1/2} \quad (17)$$

Neste trabalho, faz-se reagir o anião hexacianoferrato(III) com ácido ascórbico, em meio moderadamente ácido e em soluções com força iónica previamente escolhida, diferente de experiência para experiência. Segue-se a reacção colorimetricamente, fazendo medições de absorvância, na zona do visível, ao longo do tempo. Como o anião $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ é a única substância corada presente, e portanto a única que absorve na zona do visível, pode determinar-se a concentração por reagir, em qualquer momento da reacção, através da lei de Beer

$$A = \varepsilon b c \quad (18)$$

em que ε representa a absorptividade molar, b o percurso óptico na solução e c a concentração da solução. Como se trabalha com soluções suficientemente diluídas, verifica-se que o anião hexacianoferrato(III) obedece a esta lei, apresentando um máximo de absorvância a 418 nm, comprimento de onda para o qual ε tem o valor de $1012 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$.

A fracção de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ por reagir é justamente A/A_o , onde A é a absorvância devida a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ no tempo t e A_o a absorvância antes da reacção se iniciar ($t = 0$). Assim, a concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ no instante de tempo t é dada por

$$|[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}| = (A/A_o) |[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}|_o \quad (19)$$

onde $|[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}|_o$ é a concentração inicial. A concentração em ácido ascórbico no tempo t pode ser calculada com base na estequiometria da reacção

$$|[\text{AH}_2]| = |[\text{AH}_2]|_o - (1/2) \{ |[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}|_o - |[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}| \} \quad (20)$$

2. REALIZAÇÃO EXPERIMENTAL

Prepare 100.0 cm³ de solução de K₃[Fe(CN)₆] 10⁻² mol dm⁻³.

Prepare 250.0 cm³ de solução de C₆H₈O₆ 2.5 × 10⁻³ mol dm⁻³.

A partir da solução 10⁻² mol dm⁻³ em K₃[Fe(CN)₆] e de uma solução 0.4 mol dm⁻³ em NaNO₃, prepare quatro soluções (100.0 cm³) de concentração 10⁻³ mol dm⁻³ em [Fe(CN)₆]³⁻ e de concentração variável em NaNO₃ (entre 10⁻² e 0.2 mol dm⁻³).

Prepare 200.0 cm³ de uma solução 2.5 × 10⁻⁴ mol dm⁻³ em C₆H₈O₆, 10⁻² mol dm⁻³ em HNO₃ e 0.001% em C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O (Titriplex III), partindo de solução de HNO₃ 0.1 mol dm⁻³, solução de C₆H₈O₆ 2.5 × 10⁻³ mol dm⁻³ e solução de Titriplex 0.01%.

Guarde as soluções de hexacianoferrato(III) de potássio ao abrigo da luz.

Trace um espectro de absorvância de uma solução de concentração em [Fe(CN)₆]³⁻ aproximadamente idêntica à da mistura reaccional, de modo a confirmar o máximo de absorvância na zona do visível.

Para preparar a mistura reaccional e fazer as medições de absorvância, misture, num matrás com rolha, 25.00 cm³ de uma das soluções de K₃[Fe(CN)₆]/NaNO₃ e 25.00 cm³ da solução de C₆H₈O₆/HNO₃, começando a contagem do tempo no instante de meia adição da segunda.

Após homogeneização, da mistura, introduza a mistura na célula de vidro; de seguida, coloque rapidamente a célula no espectrofotómetro, começando de imediato a registar os valores de absorvância (a intervalos de 30 s) durante 10 – 15 minutos.

Se pretender obter os valores de A_∞, absorvância da mistura reaccional no fim da reacção, faça medições algumas horas após o final da experiência. Relembre que deve obter também os valores de A₀.

3. CÁLCULOS

Como já foi referido em 1, a velocidade da reacção de redução do anião hexacianoferrato(III) pelo ácido ascórbico apresenta uma dependência de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes, AH₂ e [Fe(CN)₆]³⁻, e nas condições da experiência – concentração de H⁺ constante – pode tratar-se a reacção como um processo de pseudo 2^a ordem do tipo



a que corresponde uma lei de velocidade de fórmula geral

$$\ln \frac{|A|}{|B|} = \frac{b |A|_0 - a |B|_0}{a} k t + \ln \frac{|A|_0}{|B|_0} \quad (22)$$

em que A é o reagente limitante.

Através de representações gráficas convenientes determine para cada ensaio o valor da velocidade específica *k* e, com base nestes, o valor do produto *z*_{AZB} e compare com o valor previsto teoricamente.

BIBLIOGRAFIA

K. W. Watkins, J. A. Olson, *J. Chem. Ed.*, **57**, 158 (1980).

U. S Mehrotra, M. C. Agrawal, S. P. Mushran, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1996 (1969).

F. Aziz, G. A. Mirza, *Talanta*, **11**, 889 (1964).

R. A. Alberty, R. J. Silbey, *Physical Chemistry*, 1st edition, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (England), 1992, cap. 19.

P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th edition, Oxford University Press, Oxford (England), 1999, cap. 25.