

Estudo Cinético de uma Reação Química

João Carlos de Andrade *

andradej@unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Histórico

Submetido em 19 de fevereiro de 2024

Aceito em 02 de abril de 2024

Palavras-chave:

Cinética,
Leis de velocidade,
Ordem de reação,
Influência da temperatura,
Energia de ativação,
Resultados experimentais

Resumo

Existem reações tão rápidas que parecem instantâneas, enquanto outras são tão lentas que podem se estender por horas, dias, meses e até anos, como é o caso de muitos decaimentos radionuclídicos. Um exemplo interessante é a reação química entre os gases H_2 e O_2 . Quando misturados em condições normais em um sistema isolado, esses gases reagem muito lentamente. Entretanto, se a mistura for ativada por uma centelha ou chama, ocorrerá em uma reação exotérmica descontrolada extremamente rápida, com grande liberação de energia, chamada explosão térmica. Foi o que aconteceu no histórico acidente do dirigível Hindenburg em 1937, em New Jersey, nos Estados Unidos. Por outro lado, ao ser conduzida em condições de queima controlada, essa reação pode ser utilizada como propelente. De fato, esta é uma das reações químicas mais energéticas conhecidas, capaz de fornecer energia suficiente para lançar grandes foguetes, como o Saturno V. O estudo da cinética química (e, por implicação, das velocidades das reações), por ter muitas aplicações científicas e práticas, merece um destaque logo no início dos cursos de Química. A introdução de experimentos envolvendo estudos cinéticos levam os alunos a reconhecerem a importância dos efeitos da temperatura sobre a velocidade de uma reação, bem como as influências que variações na concentração podem ocasionar. Um dos muitos experimentos didáticos utilizados para esse fim envolve a reação de decomposição dos íons tiosulfato em meio ácido, com a formação de enxofre coloidal. Por meio dessa prática de laboratório é possível verificar a influência da concentração e da temperatura na velocidade de reação, medindo-se o tempo decorrido entre a mistura dos reagentes ($t \cong 0$) e o aparecimento dos primeiros vestígios de turvação no meio reacional. Esta prática é interessante pelo fato da sua realização ser bastante simples e os resultados serem bem visíveis.

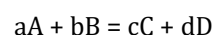


Introdução

As medidas químicas são baseadas nas variações das propriedades físico-químicas de um sistema no qual ocorre uma reação química, e podem ser divididas em dois grupos. Do primeiro fazem parte aquelas onde se espera atingir o equilíbrio da reação antes de efetuar-las (métodos termodinâmicos), enquanto do segundo fazem parte aquelas realizadas durante o desenrolar da reação química (métodos cinéticos).

Nos métodos cinéticos é necessário determinar a velocidade da reação química, o que pode ser feito observando-se as variações de concentração dos reagentes ou dos produ-

tos em função do tempo de reação. Considere um sistema no qual ocorre a seguinte reação genérica:



onde **A** e **B** representam as substâncias reagentes e **C** e **D** os produtos de uma reação. Para intervalos de tempo infinitesimais, a velocidade de reação é descrita por

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Estas equações mostram que velocidade de reação é definida independentemente do reagente ou produto escolhido e que, por razões estequiométricas, cada reagente ou produto tem sua própria curva de variação da concen-

Agradecimento:

O autor deseja agradecer os comentários feitos pelo assessor #2.

tração em função do tempo, exceto quando $a=b$ e $c=d$, como mostrado na Figura 1.

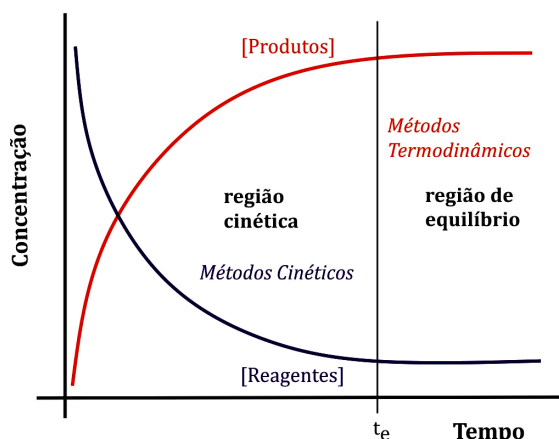


Figura 1. Representação das curvas cinéticas da reação genérica indicada acima como exemplo, mostrando a variação da concentração dos reagentes e dos produtos em função do tempo de reação quando os coeficientes estequiométricos forem $a=b$ e $c=d$.

Como mostra a Figura 1, nos métodos termodinâmicos são utilizadas medidas independentes do tempo, efetuadas após a reação atingir a condição de equilíbrio ($t > t_e$), isto é, no estado estacionário (região de equilíbrio). De fato, após o tempo (t_e) a reação atinge um estado de equilíbrio dinâmico, no qual, macroscopicamente, não são observadas variações das propriedades do sistema. Um método não-cinético pressupõe uma correlação bem clara entre uma medida e a concentração de uma determinada espécie sob estudo, sendo desejável que esta correlação seja linear. Por exemplo, é possível correlacionar a concentração de uma espécie (ex.: o analito) com a absorção de radiação em um determinado comprimento de onda, com a medida da condutividade do meio, com o potencial de eletrodo ou com a intensidade de radiação emitida, dentre outros parâmetros.

Ao contrário do que ocorre com os métodos termodinâmicos, as medidas cinéticas são efetuadas sob condições dinâmicas (região cinética) e as correlações com as concentrações são sempre dependentes do tempo antes de atingirem o tempo de equilíbrio (t_e).

Os métodos cinéticos podem ser classificados em catalíticos e não-catalíticos, sendo os primeiros os mais empregados. Os métodos baseados em reações catalisadas ainda podem ser subdivididos em dois grupos: em um deles, **A** (ex.: o analito) é um catalisador e é determinado a partir de sua ação catalítica sobre uma reação indicativa que envolve espécies que podem ser facilmente detectadas e medidas. No outro, um catalisador é adicionado apenas para acelerar uma reação entre o analito e o reagente. Os métodos que se utilizam do primeiro grupo são extremamente sensíveis, enquanto os métodos do segundo grupo são bastante seletivos, ou mesmo específicos, como no caso das reações que empregam enzimas como catalisadores.

Comparativamente, os métodos cinéticos apresentam algumas vantagens como rapidez, sensibilidade, baixo

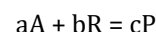
custo e simplicidade experimental. São mais rápidos justamente porque não é necessário esperar pelo equilíbrio, especialmente no caso de reações lentas. Os processos catalíticos são ainda mais sensíveis, permitindo desenvolver métodos com limites de detecção que chegam ao nível de $\mu\text{g L}^{-1}$ ("partes por bilhão") ou até ng L^{-1} ("partes por trilhão"). Além disso, os métodos cinéticos são, geralmente, mais baratos porque não envolvem equipamentos ou condições de trabalho sofisticados. Por outro lado, a principal desvantagem desses métodos está na necessidade de se reproduzir com exatidão as condições experimentais em cada determinação, em especial o tempo, que é uma variável fundamental.

A crescente importância dos estudos cinéticos decorre da necessidade de se compreender melhor os mecanismos de reação. Embora seja possível determinar a velocidade com que um reagente é consumido ou um produto é formado em uma reação cinética, o desafio reside em entender como uma reação ocorre na sua totalidade. Além disso, a aplicação desses estudos tem se expandido, especialmente quando se trata da determinação de quantidades cada vez menores de substâncias (analitos) em materiais de alta pureza e em amostras biológicas [1].

A expressão geral da lei de velocidade de uma reação

A dedução da expressão das leis de velocidade envolvendo reações cinéticas é um tema obrigatório em livros textos clássicos de Química Geral e de Físico-Química[2-6].

Os primeiros estudos relacionados com as velocidades das reações mostraram apenas que elas eram proporcionais às concentrações dos reagentes, ou a alguma potência dessas concentrações. Para explicar, considere uma reação genérica ainda mais simples, na qual apenas um produto é formado:



e onde as letras **a**, **b**, e **c** são os coeficientes da reação química balanceada.

As substâncias A e R interagem quimicamente (em solução ou no estado gasoso) quando suas moléculas colidem entre si. O número de colisões efetivas depende da energia e da orientação molecular destas colisões que, por sua vez, dependem da concentração (ou seja, do número de moléculas por unidade de volume), da temperatura e, eventualmente, da presença de uma substância que atue como um catalisador, X (*), presente em concentrações muito baixas em relação aos reagentes.

No caso mais simples, onde substâncias A e R reagem em um sistema mantido em uma temperatura constante, sem

(*) Catalisador é uma substância que, se presente no meio reacional, altera a velocidade de uma reação química sem afetar seu estado de equilíbrio, permanecendo quimicamente inalterado ao final da reação. Geralmente o catalisador é adicionado ao meio em quantidades muito pequenas.

catalizador, a expressão geral da velocidade de reação, (v), pode ser calculada por meio da equação abaixo, denominada *lei de velocidade*,

$$v = + \left(\frac{1}{c}\right) \frac{d[P]}{dt} = - \left(\frac{1}{a}\right) \frac{d[A]}{dt} = - \left(\frac{1}{b}\right) \frac{d[R]}{dt} = k [A]^m [R]^n$$

Simplificando ainda mais. Considerando a=b=c=1, então se pode escrever que

$$v = + \frac{d[P]}{dt} = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[R]}{dt} = k [A]^m [R]^n$$

onde, $v = (+ d[P]/dt) = (- d[A]/dt) = (- d[R]/dt)$ é a velocidade da reação, k é a sua constante de velocidade (uma constante de proporcionalidade) e os termos [P], [A] e [R] são, respectivamente, as concentrações do produto formado e dos reagentes A e R. Note que a equação pode ser escrita tanto em função do aumento da concentração (aparecimento) do produto (sinal positivo), como em função da diminuição da concentração dos reagentes (sinal negativo).

Por sua vez, a constante de velocidade depende da natureza dos reagentes e das condições experimentais, mas, essencialmente, esse parâmetro depende da temperatura e deve ser determinado experimentalmente. Os coeficientes m e n, são as ordens da reação dos reagentes A e R. Esses coeficientes podem assumir quaisquer valores positivos, inclusive frações e “zero”, também devem ser determinados experimentalmente e não têm qualquer correlação com os coeficientes estequiométricos da reação química. A soma (m+n) é chamada de ordem de reação global. Exemplo: se m = 1 e n = 2, a reação é chamada de terceira ordem (ou de ordem global três), mas costuma-se dizer que a reação é de primeira ordem em relação a A e de segunda ordem em relação a R.

A expressão geral da lei de velocidade de uma reação

Do exposto acima, se as substâncias A e R reagirem em um sistema mantido em uma temperatura constante para formar o produto P, onde os coeficientes estequiométricos são unitários



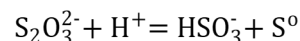
em qualquer tempo, a velocidade da reação pode ser calculada por qualquer das equações abaixo:

ou
$$v = \frac{d[P]}{dt} = k [A]^m [R]^n$$

ou
$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^m [R]^n$$

$$v = - \frac{d[R]}{dt} = k [A]^m [R]^n$$

Sendo assim, considerando o reação sob estudo nesse artigo,



a lei de velocidade de decomposição do tiosulfato em meio ácido deve ser escrita como:

$$\frac{d[S]}{dt} = - \frac{d[S_2O_3^{2-}]}{dt} = k [S_2O_3^{2-}]^m [H^+]^n$$

Uma vez mais, note que a equação pode ser escrita tanto em função do aumento da concentração (aparecimento) do enxofre coloidal (sinal positivo), como em função da diminuição da concentração de tiosulfato (sinal negativo). Mantendo-se constante a concentração do ácido (mas não muito alta, pois uma alta acidez do meio tornará a reação praticamente instantânea) e variando-se apenas a concentração dos íons tiosulfato, se pode escrever que

$$\frac{d[S]}{dt} = - \frac{d[S_2O_3^{2-}]}{dt} = k' [S_2O_3^{2-}]^m$$

Rearranjando:

$$- \frac{d[S_2O_3^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^m} = k' dt$$

Como a concentração do ácido é essencialmente constante:

$$k' = k[H^+]^n$$

$$x = [S_2O_3^{2-}] ; x_0 = [S_2O_3^{2-}]_0$$

onde **x** e **x₀** são as concentrações inicial e final de tiosulfato e integrando,

$$\int_{x_0}^x - \frac{dx}{x^m} = k' \int_0^t dt$$

é possível deduzir as equações de velocidade que deverão ser observadas, de acordo com as possíveis ordens de reação em relação ao tiosulfato.

Por razões didáticas, mesmo sabendo que as ordens de uma reação podem assumir quaisquer valores positivos e devem ser determinados experimentalmente, considere apenas as situações em que m=0 (ordem zero), m=1 (primeira ordem) e m=2 (segunda ordem).

Se m=0, tem-se

$$x - x_0 = - k'(t - 0)$$

$$x = x_0 - k't$$

Substituindo

$$x = [S_2O_3^{2-}] ; x_0 = [S_2O_3^{2-}]_0$$

tem-se

$$[S_2O_3^{2-}] = -k't + [S_2O_3^{2-}]_0$$

Seguindo a mesma lógica, se a reação for de primeira ordem ($m=1$),

$$\int_{x_0}^x -\frac{dx}{x} = k' \int_0^t dt$$

os dados experimentais deverão seguir a equação de uma reta descrita por

$$\ln[S_2O_3^{2-}]_x = -k't + \ln[S_2O_3^{2-}]_0$$

e, caso a reação seja de segunda ordem ($m=2$),

$$\int_{x_0}^x -\frac{dx}{x^2} = k' \int_0^t dt$$

a integral resultará em

$$\frac{1}{[S_2O_3^{2-}]_x} = k't + \frac{1}{[S_2O_3^{2-}]_0}$$

de modo que os dados experimentais deverão seguir a equação de uma reta descrita por esta equação. Na Tabela 1, são descritos os comportamentos em cada caso.

Mas, testar os dados experimentais em cada uma dessas equações pode se tornar um tanto quanto confuso e difi-

cultar o entendimento do comportamento do sistema quando as ordens da reação forem descritas por números fracionados, como será explicado mais adiante na discussão dos resultados encontrados nesse trabalho.

Mas é possível utilizar um outro procedimento, mais direto, para se determinar a lei de velocidade experimental. Considere novamente a reação genérica descrita anteriormente (onde os coeficientes estequiométricos da reação são unitários) e que o objetivo seja determinar experimentalmente a ordem de reação em relação à $[A]$, (m), mantendo invariante (ou significativamente inalterada) a concentração inicial de R ($[R]_0$). Matematicamente, isso pode ser descrito pela equação

$$v = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k'[A]^m; \text{ onde } k' = k[R]_0^n$$

Aplicando-se a função logarítmica neperiana (ou a função logarítmica de base 10) à equação acima tem-se $\ln v = \ln k' + m \ln [A]$

Descrevendo a velocidade logo no início da reação (em $t \cong 0$) como

$$v_0 = [A]_0/t,$$

Tabela 1. Leis de velocidade integradas e descrição do comportamento das curvas cinéticas. Para o problema real descrito nesse trabalho, considere $[A]=[S_2O_3^{2-}]$.

Ordem da reação	zero	primeira	segunda
Descrição	A velocidade é independente das concentrações dos reagentes dos reagentes	A velocidade é proporcional à concentração de um dos reagentes	A velocidade é proporcional ao quadrado da concentração de um único reagente
Lei de velocidade integrada	$[A] = -k't + [A]_0$	$\ln [A] = -k't + \ln [A]_0$	$\frac{1}{[A]} = k't + \frac{1}{[A]_0}$
Meia vida (*)	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$ É diretamente proporcional à concentração inicial do reagente.	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ É independente da concentração e constante ao longo do tempo.	$t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0}$ É proporcional ao inverso da concentração do reagente.
Unidade de k	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	s^{-1}	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
Gráfico linear	$[A]$ vs t	$\ln [A]$ vs t	$(1/[A])$ vs t
Coefficiente linear	$[A]_0$	$\ln [A]_0$	$1/[A]_0$
Coefficiente angular	$-k$	$-k$	k

(*) - A meia-vida de uma reação é definida como sendo o tempo necessário para que a concentração do reagente sob observação diminua à metade de seu valor inicial.

e considerando a concentração analítica da espécie A em $t \cong 0$ como sendo $(C_{(A)}) \cong [A]_0$, se pode escrever que

$$\ln [A]_0 - \ln(t) = m \ln [A] + \ln k'$$

Rearranjando esta equação:

$$-\ln(t) = m \ln [A] + \ln k' - \ln [A]_0$$

$$-\ln(t) = m \ln [A] + \text{constante}$$

de tal forma que se pode determinar a ordem parcial (m) da reação em relação a [A] pela construção de um gráfico $-\ln(t)$ versus $\ln [A]$, no qual (m) é determinado pelo coeficiente angular da reta.

Da mesma forma, se o objetivo for determinar experimentalmente a ordem de reação em relação a [R], (n), a concentração $[A]_0$ deve ser mantida constante. Repetindo o mesmo procedimento, chega-se a

$$-\ln t = n \ln [R] + \text{constante}$$

onde a ordem parcial da reação em relação a [R] também é determinada pelo coeficiente angular da reta do gráfico $-\ln(t)$ versus $\ln [R]$.

A influência da temperatura

A temperatura tem forte influência na velocidade das reações, e esse talvez seja o aspecto da cinética química que oferece aos pesquisadores a principal ferramenta para controlar as reações e executá-las da forma que lhes convenha.

De um modo geral, a velocidade de uma reação química aumenta quando se eleva a temperatura. No entanto, algumas reações sofrem um aumento de velocidade muito maior do que outras e, para compreender como isso ocorre, é necessário introduzir o conceito de energia de ativação (E_a).

Considerando o conceito e o valor do Número de Avogadro [7], é fácil compreender que o número de colisões por segundo entre as moléculas de uma mistura de reagentes é muito elevado. Se cada colisão resultasse em reação química, as reações seriam todas muito rápidas, praticamente instantâneas. O fato de existirem muitas reações lentas sugere que para ocorrer a interação molecular é preciso que as moléculas reagentes possuam uma determinada energia de ativação ao colidirem.

Em 1889, Svante August Arrhenius, um químico sueco, demonstrou empiricamente [8-11] que a constante de velocidade (k) de muitas reações químicas variam com a temperatura de acordo com a equação

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

Esta equação é conhecida como a equação de Arrhenius onde a constante "A" é um fator de probabilidade, pois nem todos os choques com energia igual ou superior a E_a

resultam em reação, uma vez que a orientação das moléculas no momento do choque pode não ser apropriada para que elas reajam entre si. Ou seja, a constante A é um parâmetro que está relacionado com a frequência de colisões (fator de frequência) e com a geometria correta (fator estérico). O fator exponencial

$$e^{-E_a/RT}$$

representa a fração de moléculas com energia mínima para a reação se processar, onde T é temperatura Kelvin e $R=8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Quando ocorrem choques efetivos, há a formação de uma nova entidade química instável e intermediária entre reagentes e produtos, que se encontra em um máximo de energia, chamado de *complexo ativado*. Essa entidade se encontra em um *estado de transição* e tem uma existência muito breve, pois logo se desdobra nos produtos (ou nos reagentes). A Figura 2 permite uma visualização gráfica da relação entre as energias envolvidas e fica mais fácil perceber a relação entre as energias de ativação para a *reação direta* e para a *reação inversa*.

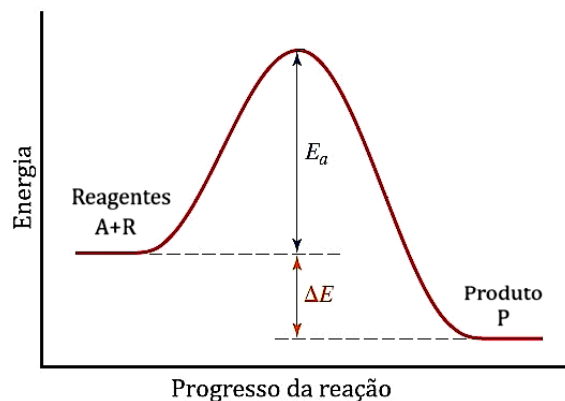


Figura 2. Esse diagrama mostra a relação entre a energia de um sistema químico hipotético em função da coordenada da reação. Observar que neste caso a barreira de energia (E_a) é menor no sentido da formação dos produtos para os reagentes, indicando como a reação tende a ocorrer. O arranjo dos átomos no ponto mais alto desta barreira é chamado de complexo ativado, ou de estado de transição da reação. Neste exemplo, a reação direta libera energia ao formar o produto P (reação exotérmica, $\Delta E > 0$).

A equação de Arrhenius permite que se determine a *energia de ativação* (E_a). Para isso aplica-se o logaritmo neperiano em ambos os lados dessa equação

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

ou seja:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

de forma que, para se determinar a energia de ativação de uma reação basta medir a sua constante de velocidade em diferentes temperaturas e construir um gráfico $\ln k$ em função de $1/T$ (T em Kelvin).

Experimental



Atenção: Fatos importantes

Este experimento foi planejado para alunos ingressantes, em uma aula prática da disciplina de Química Geral com quatro horas de duração. Sendo assim, todos os procedimentos práticos foram simplificados e as medidas não foram executadas com rigor analítico. Note que as pesagens não foram feitas em balanças analíticas, que pipetas graduadas foram empregadas nas transferências de volumes, que as soluções preparadas não foram padronizadas e que não se levou em conta a força iônica do meio. Entretanto deve-se observar que é imprescindível o uso de reagentes de boa qualidade, pois impurezas influenciam os resultados cinéticos. Assim, fica bem claro que todos os valores de concentração indicados são aproximados, utilizados tão somente para exemplificar os cálculos, para demonstrar os procedimentos laboratoriais básicos, e para mostrar como os resultados se comportam quando colocados em gráficos. Apesar de todas estas restrições, os resultados foram satisfatórios. Caso haja interesse em executar o experimento rigorosamente, os procedimentos analíticos devem ser seguidos, como indicados na literatura e nos livros textos [12- 14], e a força iônica do meio [15] deverá ser considerada nos cálculos.

A proposta experimental descrita a seguir está dividida em duas etapas: na Parte I será estudado o efeito da variável concentração e na Parte II será realizado um estudo sobre a influência da temperatura.

Materiais e reagentes

- Três buretas de 50 mL
- Oito tubos de ensaio (de tamanho suficiente para comportar 20 mL ou mais)
- Cronômetro
- Água destilada
- Béquer de 600 mL
- Vidro relógio grande
- Dois balões volumétricos de 500 mL
- Espátulas
- Baguetas de vidro
- Funil
- Papel de filtro
- Solução de tiosulfato de sódio 0,2 mol L⁻¹
- Solução de ácido sulfúrico 0,05 mol L⁻¹
- Carbonato de sódio
- Clorofórmio

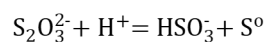
O preparo das soluções

Solução de tiosulfato de sódio 0,2 mol L⁻¹ (V_f = 500 mL)
Ferver aproximadamente 550 mL de água destilada em um béquer de 600 mL e deixe esfriar. Pesar cerca de 25 g de Na₂S₂O₃·5H₂O PA (M=248,19 g mol⁻¹) e dissolver essa massa em aproximadamente 450 mL de água destilada (recentemente fervida e resfriada). Adicionar 0,1 g de carbonato de sódio e 3 gotas de clorofórmio à solução, para inibir a ação bacteriana na solução. Fazer os cálculos

usando a massa realmente pesada. Lembre-se que o tiosulfato de sódio penta hidratado (Na₂S₂O₃·5H₂O) não é um padrão primário, devido à sua natureza higroscópica.

Para se completar a preparação dos 500 mL da solução 0,2 mol L⁻¹ de tiosulfato de sódio, deve-se transferir o tiosulfato já diluído em água para um balão volumétrico de 500 mL e acertar o menisco com água destilada (recentemente fervida e resfriada). Agitar a solução para obter uma solução homogênea e deixá-la em repouso por um dia. Se após o período de repouso recomendado aparecerem sólidos em suspensão, filtre a solução. Evitar a sua exposição à luz, porque sob estas condições ocorre um aumento na velocidade da reação de decomposição do tiosulfato.

Atenção! *Recomenda-se adicionar carbonato à solução porque, além da ação bacteriana, as soluções de tiosulfato preparadas com água destilada comum podem sofrer uma reação lenta com íons H⁺ provenientes da autoionização da água, produzindo enxofre coloidal e íons bissulfito, segundo a reação:*



Solução de ácido sulfúrico 0,05 mol L⁻¹

Sabe-se que o ácido sulfúrico tem massa molar M=98,08 g mol⁻¹, que uma solução de ácido sulfúrico concentrado comercial (PA) possui uma porcentagem m/m entre 95-98% g/g em H₂SO₄, e que sua densidade é igual a 1,84 g mL⁻¹. Então, para se obter uma 500 mL de solução aproximadamente 0,05 mol L⁻¹ desse ácido, assumindo que a sua %m/m seja 95 % g/g, se deve tomar cerca de 1,4 mL (medidos com uma pipeta graduada) da solução concentrada e transferir esse volume, lentamente, para um balão de 500 mL que já contenha pelo menos 250 mL de água destilada. Agitar a mistura e deixar a calor gerado se dissipar antes de completar o volume do balão com água destilada. Ajustar o menisco e agitar a solução com cuidado para obter uma solução homogênea.

Atenção! NÃO PIPETAR O ÁCIDO COM A BOCA! Lembre-se também que o ácido sempre deve ser adicionado à água destilada, e nunca o contrário. Realize os trabalhos somente em um laboratório bem ventilado. Evite o contato de todos os produtos químicos com os olhos e a pele. Use produtos químicos óculos de proteção contra respingos e avental resistente a produtos químicos. Muito cuidado ao manusear as substâncias químicas. Revise as Fichas de Dados de Segurança de Materiais (MSDS) atualizadas para informações sobre segurança e manuseio dos reagentes. Siga as Normas da sua Instituição sobre Segurança no Laboratório Químico. Para os descartes, siga as Normas de Descarte de Resíduos estabelecidas para o seu laboratório.

Procedimentos

PARTE I

Ordem da reação em relação à concentração de tiosulfato.

Preencha as três buretas, separadamente, com a solução de Na₂S₂O₃ 0,2 mol L⁻¹, com água destilada e com a solução de

H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹. Em seguida, prepare cada uma das combinações mostradas na Tabela 2, usando para isso oito tubos de ensaio de volumes apropriados (ex.: ≥ 20 mL), identificados. Coloque todos os tubos em um banho de água à temperatura ambiente, por um tempo suficiente para atingir o equilíbrio térmico, e anote a temperatura. É importante que todas as reações sejam feitas à mesma temperatura ou que, pelo menos, que as eventuais diferenças de temperatura sejam bem pequenas.

A seguir, adicione o conteúdo do tubo 5 contendo H₂SO₄ ao do tubo 1 (que contém apenas os 8 mL de Na₂S₂O₃), agite rapidamente e, simultaneamente, acione o cronômetro. Anote o tempo decorrido até o aparecimento da primeira leve turvação. Repita o processo para os demais conjuntos de tubos (II: 6→2, III: 7→3 e IV: 8→4) e complete a Tabela 3.

Tabela 2. Volumes das soluções utilizados em cada combinação.

#tubo	V(Na ₂ S ₂ O ₃)/mL	V(água)/mL	V(H ₂ SO ₄)/mL
1	8	0	---
2	6	2	---
3	4	4	---
4	2	6	---
5	---	---	6
6	---	---	6
7	---	---	6
8	---	---	6

Exercício: Calcule a concentração de equilíbrio dos íons hidroxônio (simplificadamente, íons H⁺) usada nesse experimento e mostrada na Tabela 3. Considere que a solução concentrada (estoque) de H₂SO₄ possui %m/m = 95% g/g e densidade d=1,84 g mL⁻¹. A massa molar do H₂SO₄ é M=98,08 g mol⁻¹. Se encontrar dificuldades, consulte a referência [16] para detalhes. O valor calculado foi arredondado na tabela.

Seguindo as deduções mostradas na parte teórica e usando a equação da lei da velocidade inicial experimental ba-

seada no tempo de aparecimento da turbidez

$$-\ln(t) = m \ln[S_2O_3^{2-}] + \text{constante}$$

construiu-se um gráfico $-\ln(t)$ contra o $\ln[S_2O_3^{2-}]$ a partir dos resultados mostrados na Tabela 3, de modo que, nas condições experimentais descritas neste trabalho, a ordem (parcial) da reação em relação à $[S_2O_3^{2-}]$ pode ser determinada pelo coeficiente angular da reta mostrada na Figura 3 ($m \sim 1,1$).

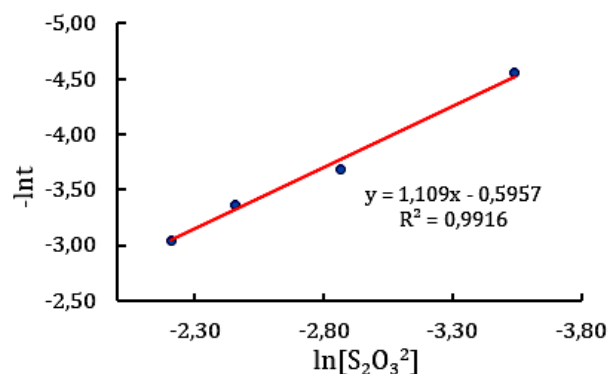


Figura 3. Determinação da ordem de reação em relação à $[S_2O_3^{2-}]$, usando a equação $-\ln(t) = m \ln[S_2O_3^{2-}] + \text{constante}$

Ordem da reação em relação à concentração de ácido.

A ordem de reação em relação à $[H^+]$ é determinada realizando-se um experimento análogo ao anterior. Para tal, preencha as três buretas, separadamente, com a solução de Na₂S₂O₃ 0,2 mol L⁻¹, com água destilada e com a solução de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹. Em seguida, prepare cada uma das combinações mostradas na Tabela 4, usando para isso seis tubos de ensaio de volumes apropriados (ex.: ≥ 20 mL), identificados. Coloque todos os tubos em um banho de água à temperatura ambiente, por um tempo suficiente para atingir o equilíbrio térmico, e anote a temperatura. Também nesse caso é importante que todas as reações sejam feitas à mesma temperatura.

A seguir, adicione o conteúdo do tubo 4 (contendo 8 mL da solução de Na₂S₂O₃ 0,2 mol L⁻¹) ao do tubo 1 que contém apenas 6 mL da solução de H₂SO₄.

Agite rapidamente e, simultaneamente, acione o cronômetro. Anote o tempo decorrido até o aparecimento da

Tabela 3. Valores encontrados, a partir dos resultados experimentais. Em todos os casos, o volume final é sempre de 14 mL e todos os cálculos foram arredondados, em função da menor precisão no preparo das soluções. Os tempos indicados são os decorridos entre a mistura das soluções e o aparecimento da primeira turvação provocada pelo aparecimento do enxofre coloidal.

Conjunto de tubos	[S ₂ O ₃ ²⁻]/mol L ⁻¹	1/[S ₂ O ₃ ²⁻]/mol ⁻¹ L	[H ⁺]/mol L ⁻¹	t/s	(1/t)/s ⁻¹	-ln(t)	ln[S ₂ O ₃ ²⁻]
I: (5→1)	1,1E-01	9,1E+00	5,7E-02	21	0,048	-3,04	-2,21
II: (6→2)	8,6E-02	1,2E+01	5,7E-02	29	0,034	-3,37	-2,45
III: (7→3)	5,7E-02	1,8E+01	5,7E-02	40	0,025	-3,69	-2,86
IV: (8→4)	2,9E-02	3,4E+01	5,7E-02	95	0,011	-4,55	-3,54

Atenção: o cálculo da concentração dos íons hidroxônio (H₃O⁺; simplificadamente, íons H⁺) em solução deve ser feita com muita atenção. Note que a concentração dessa espécie não é simplesmente a concentração analítica do H₂SO₄ multiplicada por dois.

primeira leve turvação. Repita o processo para os demais conjuntos de tubos (II: 5→2 e III: 6→3) e complete a Tabela 5.

Tabela 4. Composição das soluções dos tubos de ensaio numerados de 1 a 6

Tubos	V Na ₂ S ₂ O ₃ / mL	V água / mL	V H ₂ SO ₄ / mL
1	-	0	6
2	-	2	4
3	-	4	2
4	8	-	-
5	8	-	-
6	8	-	-

Tabela 5. Concentrações dos reagentes e tempo decorrido até a turvação da solução. Em todos os casos, o volume final é sempre de 14 mL e todos os cálculos foram arredondados, em função da menor precisão no preparo das soluções. Os tempos indicados são os decorridos entre a mistura das soluções e o aparecimento da primeira turvação provocada pelo aparecimento do enxofre coloidal. A concentração de tiosulfato após a mistura dos reagentes é constante ($C = 0,11 \text{ mol L}^{-1}$) nos três conjuntos de tubos de ensaio.

Combinação	[H ⁺]/ mol L ⁻¹	ln [H ⁺]	t / s	-ln t	(1/t)/ s ⁻¹
I: 4→1	2,4E-02	-3,73	19	-2,94	5,26E-02
II: 5→2	1,6E-02	-4,14	23	-3,14	4,35E-02
III: 6→3	8,2E-03	-4,80	30	-3,40	3,33E-02

Como no caso anterior, o objetivo é determinar experimentalmente a ordem de reação em relação ao [H⁺], n. Assim, a concentração de [S₂O₃²⁻] foi mantida constante, variando-se apenas a concentração dos íons hidrogênio. Nesses termos, a lei da velocidade inicial pode ser escrita como

$$v_0 = k''[\text{H}^+]^n, \text{ onde } k'' = k [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0^m$$

Fazendo-se as substituições e trabalhando as equações como no caso do tiosulfato, obtém-se

$$-\ln t = n \ln [\text{H}^+] + \text{constante}$$

Com os resultados obtidos e indicados na Tabela 5, onde [S₂O₃²⁻]₀ é mantida constante em 0,11 mol L⁻¹, a ordem parcial da reação em relação à [H⁺], (n), foi determinada pela inclinação da reta de um gráfico -ln t contra o ln [H⁺], como mostra a Figura 4.

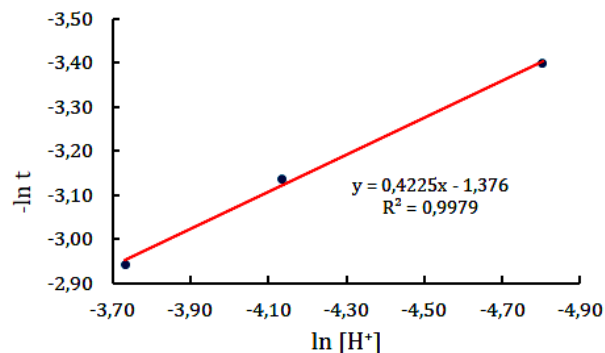


Figura 4. Determinação experimental da ordem de reação em relação à [H⁺]. Pela equação da reta, nestas condições, a ordem dessa reação em relação aos íons hidroxônio é aproximadamente igual a 0,4.

PARTE II

Efeito da Temperatura na Velocidade da Reação.

A constante de velocidade de uma reação, k, é uma função da temperatura do meio reacional, de modo que se houver variação da temperatura durante a reação, a constante de velocidade também irá variar. Essa dependência só não existe se a reação ocorrer isotermicamente ($T = \text{constante}$). Como já mencionado, com poucas exceções, a constante de velocidade, k, obedece a equação de Arrhenius [8-11]

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

onde A e E_a são constantes. Aplicando o logaritmo neperiano,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Como todos os experimentos executados nessa prática têm como base medir o tempo decorrido até o aparecimento dos primeiros vestígios de turvação provocada pela presença de enxofre coloidal, após a mistura dos reagentes, a concentração de enxofre existente no meio ao se parar o cronômetro será, aproximadamente, a mesma (C_(s)), o que corresponde sempre a um ponto fixo. Em outras palavras, a lei de velocidade, que pode ser escrita como

$$v = \frac{d[\text{S}]}{dt} = \frac{C_{(s)}}{t} = k [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^m [\text{H}^+]^n$$

Sob outra forma,

$$v = \frac{\left(\frac{dC_{(s)}}{dt}\right)}{C_{(s)}} = \frac{1}{t}$$

mostrando que a velocidade é proporcional a (1/t), onde C_(s) é a concentração do enxofre em $t = (t_m - t_0)$, onde t_m é o tempo medido e t₀ = 0 s.

Assim, como a velocidade é diretamente proporcional à constante de velocidade, (k), para condições não isotérmicas,

cas, a velocidade será então inversamente proporcional ao tempo (t), o que permite escrever que

$$\ln\left(\frac{1}{t}\right) \propto \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Então, construindo um gráfico $\ln(1/t)$ em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T$), se deve obter uma reta cujo coeficiente angular corresponderá a $(-E_a/R)$. Dado que $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, é possível calcular a energia de ativação E_a em kJ mol^{-1} .

Para colocar a teoria em prática, coloque 4 mL da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em 4 tubos de ensaio (numerados de 1 a 4) e 4 mL da solução de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em outros quatro tubos (numerados de 5 a 8), conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 6. Quantidade das soluções para cada combinação.

Tubos de ensaio	Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /mL	Volume de H_2SO_4 /mL
1	4	---
2	4	---
3	4	---
4	4	---
5	---	4
6	---	4
7	---	4
8	---	4

Mergulhe os tubos 1 e 5 em um béquer com água à temperatura ambiente e registre o valor após cerca de 5 minutos. Em seguida, adicione o conteúdo do tubo 5 ao tubo 1. Agite vigorosamente e cronometre o tempo até o aparecimento dos primeiros sinais de turvação, mantendo o conteúdo do meio reacional no béquer com água.

Aumente a temperatura da água do banho em relação à temperatura anterior e repita o processo com os tubos 6 e 2, mantendo a temperatura constante.

Substitua a água do banho no béquer por água à temperatura ambiente e adicione gelo até que a temperatura esteja abaixo da temperatura ambiente. Mantenha a temperatura do banho e mergulhe nele os tubos 7 e 3 nele e aguarde por cerca de 5 minutos. Se necessário, adicione pequenos pedaços de gelo ao banho.

Repita o procedimento para os tubos 8 e 4 com uma ainda mais baixa que a do procedimento anterior. Neste caso, pode ser mais eficiente realizar o experimento em um banho de gelo e água em equilíbrio, pois é mais fácil manter sua temperatura constante. Lembre-se sempre de medir a temperatura de cada banho. Como alternativa, se disponível, use um banho termostático.

Tabela 7. Tempo decorrido até o aparecimento dos primeiros sinais de turvação após a mistura das soluções de tiosulfato e de ácido, em diferentes temperaturas. Os conjuntos de tubos foram ordenados da menor para a maior temperatura e o volume final para todas as misturas é de 8 mL.

Conjuntos	T/K	t/s	$(1/T)/\text{K}^{-1}$	$\ln(1/t)$
I	281	57	3,56E-03	-4,05
II	288	43	3,47E-03	-3,76
III	309	13	3,24E-03	-2,57
IV	317	8	3,15E-03	-2,08

Realizando os cálculos e construindo um gráfico, obtém-se a reta descrita na Figura 5.

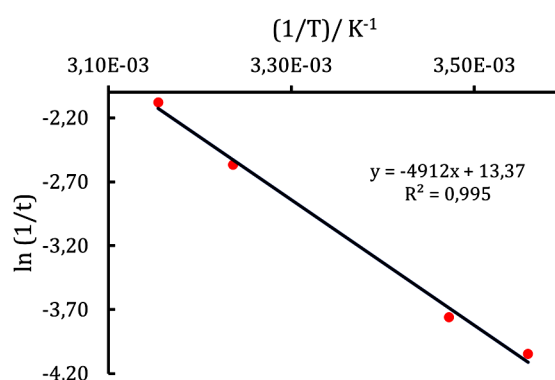


Figura 5. Gráfico $\ln(1/t)$ vs $(1/T)$, obtido usando uma planilha eletrônica. A energia de ativação pode ser calculada usando o coeficiente angular da reta.

Nas condições experimentais descritas nesse trabalho, se pode escrever que

$$-(E_a/R) = -4912$$

Sabendo que $R=8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$E_a = 4912 \times 8,314 = 40838,4 \text{ J mol}^{-1} = 40,84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

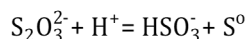
Sabendo que $1 \text{ kJ}=0,239 \text{ kcal}$

$$E_a = 40,84 \text{ kJ mol}^{-1} = 9,76 \text{ kcal mol}^{-1}$$

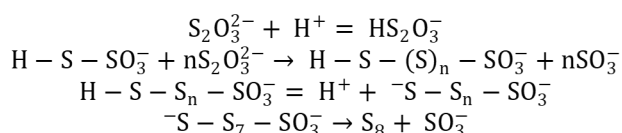
Discussão e comentários

O objetivo deste experimento é determinar os principais parâmetros cinéticos da reação entre os íons tiosulfato em meio ácido e calcular o valor da Energia de Ativação envolvida nesse processo, medindo-se o tempo necessário para se observar os primeiros indícios de turbidez, resultado da formação do enxofre coloidal.

Essa reação já foi bastante estudada em meio ácido, dada a sua importância no estudo das soluções coloidais [17-21]. Aparentemente ela é muito simples,



mas parece tratar-se de um sistema complexo[20]. A reação é catalisada por ácido, o que significa que a concentração de ácido deve ter alguma influência na velocidade de produção de uma concentração de equilíbrio de íons HS_2O_3^- . Esse íon seria um intermediário reativo, reagindo ainda mais com íons tiosulfato adicionais, produzindo íons poliméricos contendo múltiplos átomos de enxofre. Quando a cadeia de átomos de enxofre em um íon polimérico se torna suficientemente longa, ela “se fecha” sobre si mesma para formar um anel de enxofre elementar (S_8). Uma das propostas de mecanismo de reação indicam que os seguintes passos tomam parte no processo de conversão do tiosulfato em enxofre seria



Entretanto, os detalhes teóricos e práticos envolvidos na determinação dos mecanismos dessa reação não foram abordados porque envolvem outros conceitos que não se enquadram nos objetivos primários desse artigo.

Note também que a maioria dos trabalhos originais faz uso do ácido clorídrico como reagente, mas há quem empregue o ácido sulfúrico[22]. Aparentemente não há diferença na utilização de um ácido ou outro, a não ser, talvez, no ajuste da força iônica, que não foi considerada nesse trabalho. Mas o uso do H_2SO_4 em lugar do HCl pode ter ainda uma função didática, porque induz a necessidade de se calcular corretamente a concentração dos íons hidroxônio (simplicadamente, H^+) nas soluções de trabalho.

Apesar da complexidade do sistema químico e de todos os procedimentos práticos terem sido executados sem o rigor analítico desejável, os resultados encontrados foram bem satisfatórios. Sob as condições aqui descritas, bem menos rigorosas, observa-se que os resultados se mostraram “bem-comportados”, resultando em gráficos consistentes e de razoável precisão. A lei de velocidade nesse caso pode ser escrita como

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = k [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^{1,1} [\text{H}^+]^{0,4}$$

Os dados descritos e comentados na literatura [21], também baseados no tempo decorrido até o aparecimento dos primeiros vestígios de turvação (técnica do ponto fixo), indicam valores de $(m=1,4 \pm 0,1)$ e $(n=0,51 \pm 0,05)$, que resultaria na lei de velocidade

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = k [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^{1,4} [\text{H}^+]^{0,5}$$

Esses valores são muito próximos dos determinados a partir dos dados experimentais descritos nesse trabalho. Observe também que o valor encontrado para a Energia de Ativação, calculada a partir do gráfico $\ln(1/t)$ vs $(1/T)$ e dos dados experimentais mostrados na Tabela 7, foi de 40,84 kJ mol⁻¹

(equivalente a 9,76 kcal mol⁻¹), muito próximo de 11,0 kcal mol⁻¹ (equivalente a 46,02 kJ mol⁻¹) mencionado na literatura [21].

Mas ainda é preciso esclarecer outro ponto. Na tentativa de se determinar a ordem de uma reação, é muito comum se aplicar diretamente os dados obtidos experimentalmente nas equações das leis de velocidade integradas, como descritas na Tabela 1. Entretanto, esse procedimento deve ser usado cuidadosamente. Por exemplo, observe os gráficos mostrados na Figura 6, obtidos usando os dados experimentais.

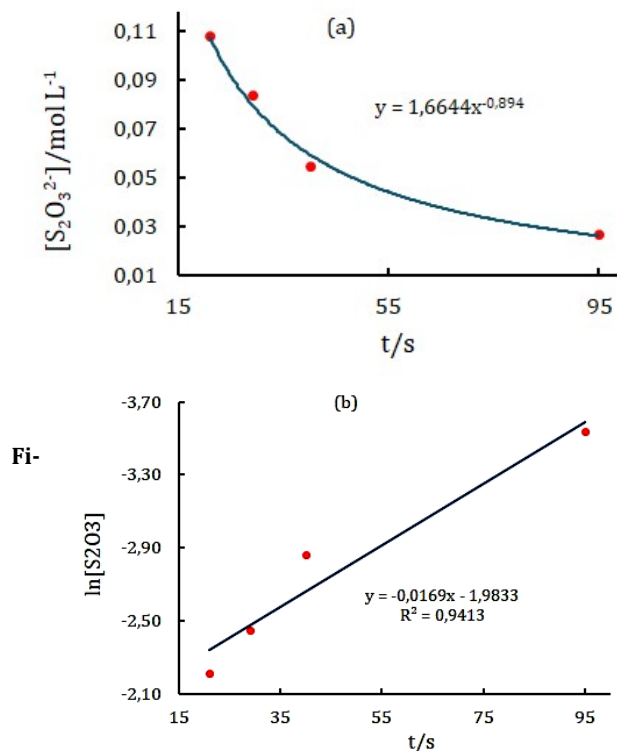


Figura 6. Gráfico da variação da concentração de tiosulfato contra o tempo de reação, usando os dados experimentais contidos na Tabela 3.

Teoricamente, se a reação de decomposição dos íons tiosulfato em um meio ácido fosse uma reação de primeira ordem (parcial), a construção de um gráfico $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ vs t deveria mostrar uma diminuição exponencial da concentração de tiosulfato em relação ao tempo de reação, mas a curva ajustada não é uma exponencial (Figura 6a). Além disso, ao se linearizar essa curva observa-se uma inconveniente dispersão de pontos (Figura 6b), indicando que essa não deve ser exatamente uma reação de primeira ordem, como já demonstrado nesse artigo.

Adendo

Alternativamente, também é possível determinar a ordem de reação parcial se a velocidade de reação for conhecida em dois pontos. Por exemplo, a ordem de reação (m) poderia ser calculada conhecendo-se

$$v_1 = k' [\text{A}_1]^m \quad \text{e} \quad v_2 = k' [\text{A}_2]^m$$

e, dividindo-se uma equação pela outra,

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{[A_1]^m}{[A_2]^m} = \left(\frac{[A_1]}{[A_2]}\right)^m$$

de modo que, aplicando-se o logaritmo neperiano, tem-se

$$\ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right) = (m) \cdot \ln\left(\frac{[A_1]}{[A_2]}\right)$$

Nesse caso, a única informação necessária para se determinar a ordem parcial de uma reação é conhecer a velocidade de reação em duas concentrações distintas.

Referências

- [1]- **Yatsimirskii KB**. Kinetics Methods of Analysis, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1966, 155 pp.
- [2]- **Petrucci RH, Harwood WS, Herring FG**. General Chemistry - Principles and Modern Applications, 8th ed., Prentice Hall, New Jersey, Chap. 15, 2002.
- [3]- **Atkins P, Jones L**. Chemistry: Molecules, Matter and Change, W.H. Freeman & Co., New York, NY, Chap. 18, 1997.
- [4]- **Castellan GW**. Physical Chemistry, Addison Wesley, Printed in Japan, Chap. 28, 1969.
- [5]- Physical Chemistry (Libre Texts), Chemical Kinetics I, Rate Laws, Chap. 28, Disponível em [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_\(LibreTexts\)/28%3A_Chemical_Kinetics_I_-_Rate_Laws](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_(LibreTexts)/28%3A_Chemical_Kinetics_I_-_Rate_Laws)
- [6]- Physical Chemistry (Libre Texts), Chemical Kinetics II, Reaction Mechanisms, Chap. 29, Disponível em [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_\(LibreTexts\)/29%3A_Chemical_Kinetics_II_-_Reaction_Mechanisms](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_(LibreTexts)/29%3A_Chemical_Kinetics_II_-_Reaction_Mechanisms)
- [7]- **Bassi, ABMS**. Quantidade de Substância. Rev. Chemkeys [Online], 2005, 9(2)1-13. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9659>
doi: 10.20396/chemkeys.v0i9.9659
- [8]- **Laidler KJ**. The Development of the Arrhenius Equation, J. Chem. Educ., 1984, 61: 494-498.
- [9]- Referência 5 - Chap. 6.2.3.1: The Arrhenius Equation – Disponível em [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Kinetics/06%3A_Modeling_Reaction_Kinetics/6.02%3A_Temperature_Dependence_of_Reaction_Rates/6.2.03%3A_The_Arrhenius_Law/6.2.3.01%3A_Arrhenius_Equation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/06%3A_Modeling_Reaction_Kinetics/6.02%3A_Temperature_Dependence_of_Reaction_Rates/6.2.03%3A_The_Arrhenius_Law/6.2.3.01%3A_Arrhenius_Equation)
- [10]- Referência 5, Chap. 28.7: Rate Constants are Usually Strongly Temperature Dependent. Disponível em: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_\(LibreTexts\)/28%3A_Chemical_Kinetics_I_-_Rate_Laws/28.07%3A_Rate_Constants_Are_Usually_Strongly_Temperature_Dependent](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_(LibreTexts)/28%3A_Chemical_Kinetics_I_-_Rate_Laws/28.07%3A_Rate_Constants_Are_Usually_Strongly_Temperature_Dependent)
- [11]- **Smith IWM**. The Temperature-dependence of Elementary Reaction Rates: Beyond Arrhenius, Chem. Soc. Rev., 2008, 37: 812–826
- [12]- **Vogel AI**. Análise Química Quantitativa, ed.: Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC., Editora Guanabara Koogan, 5^a ed., Rio de Janeiro, 1992.
- [13]- **Baccan N, Andrade JC de, Godinho OES, Barone JS**. Química Analítica Quantitativa Elementar, 3^a ed. revisada, 5^a reimpressão, São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2008.
- [14]- **Harris DC**. Análise Química Quantitativa, 7^a ed. LTC, Rio de Janeiro, RJ, 2008.
- [15]- **de Andrade, J.C.**, "Química Analítica Básica: Equilíbrios iônicos em solução aquosa" Rev. Chemkeys [Online], 2009, 9: 1-13. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9647>
doi: 10.20396/chemkeys.v0i9.9647
- [16]- **Andrade JC de**. Química analítica básica: o comportamento ácido-base em solução aquosa. Rev. Chemkeys [Online]. Vol. 1: e019001 Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9847>
doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.9847
- [17]- **LaMer VK, Kenyon AS**. Kinetics of the Formation of Monodispersed Sulphur Sols from Thiosulfate and Acid, J. Colloid Sci., 1947, 2: 257-264
- [18]- **Zaiser EM, LaMer VK**. The Kinetics of the Formation and Growth of Monodispersed Sulphur Hydrosols, J. Colloid Sci., 1948, 3: 571-597
- [19]- **Dinegar RH, Smellie RH, LaMer VK**. Kinetics of the Acid Decomposition of Sodium Thiosulfate in Dilute Solutions, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73: 2050-2054
- [20]- **Davis, RE**. Displacement Reactions at the Sulfur Atom. I. An Interpretation of the Decomposition of Acidified Thiosulfate, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80: 3565-3569.
- [21]- **Johnston F, McAmish L**. A Study of the Rates of Sulfur Production in Acid Thiosulfate Solutions Using S-35, J. Colloid Interface Sci., 1973, 42: 112-119.
- [22]- **Phimmavong S**. Effect of Concentration on Reaction Speed, International Journal Paper Advance and Scientific Review, 2020, 1: 21-29

Referências Suplementares

Casado J, Lopez-Quintela MA, Lorenzo-Barral FM. The Initial Rate Method in Chemical Kinetics Evaluation and Experimental Illustration, *J. Chem. Educ.*, 1986, 63: 450-452.

Bluestone S, Yan KY. A Method to Find the Rate Constants in Chemical Kinetics of a Complex Reaction, *J. Chem. Educ.*, 1995, 72: 884-886.

Hodgson SC, Ngeh LN, Orbell JD, Bigger, SW. A Student Experiment in Non-Isothermal Chemical Kinetics, *J. Chem. Educ.*, 1998, 75:1150-1153.

Vitz E. Conceptualizing Kinetics with Curve Fitting, *J. Chem. Educ.*, 1998, 75: 1661-1663.

Denton, P. Analysis of First-Order Kinetics Using Microsoft Excel Solver, *J. Chem. Educ.*, 2000, 77: 1524-1525.

Bain K, Towns MH. A review of research on the teaching and learning of chemical kinetics, *Chem. Educ. Res. Pract.*, 2016, 17: 246-262.

de la Peña LH. Solving Simple Kinetics without Integrals, *J. Chem. Educ.*, 2016, 93: 669-675.

Perrin CL. Linear or Nonlinear Least-Squares Analysis of Kinetic Data? *J. Chem. Educ.*, 2017, 94: 669-672.