

ANTÓNIO R.T. CALADO  
CÉSAR A.N. VIANA  
LÍDIA M.P.C. ALBUQUERQUE  
RAQUEL M.C. GONÇALVES

Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade  
de Lisboa (I. N. I. C.)  
Instituto Bento da Rocha Cabral,  
Calçada Bento da Rocha Cabral, 14,  
1200 Lisboa



## MÉTODO ESTATÍSTICO APLICADO À CINÉTICA DE REACÇÕES DE 2.<sup>a</sup> ORDEM

### 1 — Reacção de Menschutkin do iodeto de etilo com a trietilamina em butanol-2.

*Neste artigo analisam-se os métodos utilizados no cálculo de velocidades específicas de reacções de 2.<sup>a</sup> ordem, suas condições de aplicabilidade e incertezas associadas. Estuda-se, em particular, a reacção de Menschutkin do iodeto de etilo com a trietilamina em butanol-2.*

### 1 — INTRODUÇÃO

*«Mathematics is the language of Science. As Chemists learn to use the many advanced methods of statistics and data analysis, better measurements will be made and more chemical information will be extracted from those measurements.»*

B. R. Kowalski [1]

A análise estatística tem hoje importância fundamental para a interpretação de resultados experimentais em todos os domínios da Química, desde que feita de forma adequada. Há alguns anos, iniciámos um estudo sobre a aplicação de técnicas de análise estatística de resultados experimentais de cinética química à determinação da incerteza de parâmetros estimados [2]. Este tipo de análise tem vindo a ser muito desenvolvido no caso de reacções de 1.<sup>a</sup> ordem [2-5]. No entanto, tal não tem acontecido em relação às de 2.<sup>a</sup> ordem. Este facto justifica, por exemplo, o aparecimento, em 1981, de um artigo [6] descrevendo um novo método de determinação de velocidades específicas em tudo idêntico ao formulado por Tobey [7], dezoito anos antes. Outra consequência muito comum é o uso, por comodidade, de tratamentos de pseudo-1.<sup>a</sup> ordem o que, implicando a utilização de um dos reagentes em excesso, pode determinar modificações do mecanismo reaccional. Neste trabalho apresentamos uma compilação dos métodos indicados para a determinação de velocidades específicas de reacções irreversíveis de 2.<sup>a</sup> ordem, enumeramos as suas condições de aplicabilidade e, principalmente, reformulamo-los no sentido de poderem ser utilizados métodos de análise estatística que permitam (i) otimizar os valores de velocidade específica e (ii) calcular as incertezas associadas àquela grandeza.

As reacções de Menschutkin são um exemplo clássico de reacções de 2.<sup>a</sup> ordem. Neste artigo, estudam-se, em particular, as velocidades específicas da reacção de Menschutkin do iodeto de etilo com a trietilamina em butanol-2 em função da temperatura e da pressão.

## 2 — MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE ESPECÍFICA

A determinação da velocidade específica duma reacção irreversível de 2.<sup>a</sup> ordem pode ser feita utilizando uma das equações apresentadas na Tabela 1. A primeira coluna desta tabela diz respeito às hipóteses subjacentes à formulação da equação integrada de velocidade. As terceira e quarta colunas indicam, respectivamente, a variável dependente e independente da relação linear  $y = f(x)$  considerada e nas sexta e sétima colunas podem ver-se as expressões que permitem obter a velocidade específica,  $k$ , e o respectivo desvio padrão,  $\sigma(k)$ . Descrevemos, em seguida, as características e condições de aplicabilidade específicas de cada método.

### 2.1 — LEI DE VELOCIDADE INTEGRADA

A aplicação directa da lei de velocidade integrada de reacções de 2.<sup>a</sup> ordem é o método mais expedito de determinação da velocidade específica,  $k$  (equações | 1 | a | 5 | da Tabela 1) [6, 9]. É conveniente distinguir dois casos: a velocidade da reacção depende do quadrado da concentração de um número reagente, equação | 1 |, ou depende do produto das concentrações de dois reagentes, A e B, elevadas à potência unitária, equações | 2 | a | 5 |. Em qualquer dos casos, no entanto, a determinação da concentração de um ou de dois reagentes, em função do tempo, permite o cálculo de  $k$ , através das equações de dependência linear indicadas na Tabela 1. Note-se que, no caso dos coeficientes estequiométricos,  $a$  e  $b$ , serem unitários e as concentrações iniciais dos reagentes,  $|A|_{t_0}$  e  $|B|_{t_0}$ , serem iguais ou muito semelhantes, a determinação de  $k$  é independente do conhecimento desses mesmos valores (equações | 2 | e | 3 |).

### 2.2 — MÉTODO DE SWINBOURNE

Swinbourne [10] propôs uma alternativa à aplicação da lei de velocidade, no caso desta

depender da concentração de um único reagente.

A velocidade de uma reacção de ordem  $p$  pode escrever-se:

$$V = \frac{1}{2 \Delta t} F(\Delta \lambda) \quad (\Delta \lambda = \lambda_{t+2 \Delta t} - \lambda_t)$$

na qual,  $\Delta t$  representa um período de tempo constante e  $\lambda$  uma medida física \* directamente proporcional à concentração de um reagente. Consequentemente,

$$F(\Delta \lambda)^{1/p} = (2k\Delta t)^{1/p} (\lambda_{t+\infty} - \lambda_t)$$

No caso particular de reacções de 2.<sup>a</sup> ordem, e atendendo a que,

$$F(\Delta \lambda)^{1/2} = \Delta \lambda$$

a expressão anterior toma a forma da equação | 6 | da Tabela 1. O valor de  $k$  é calculado em função de  $\Delta t$  não sendo, por conseguinte, necessário conhecer o valor da grandeza, física,  $\lambda$ , nos tempos inicial e final.

### 2.3 — MÉTODO DE ROSEVEARE

Nas reacções cuja lei de velocidade inclui as concentrações de dois reagentes, utilizando-se estes em igual concentração inicial, pode calcular-se a velocidade específica desde que se conheça a evolução da reacção em dois intervalos de tempo iguais e consecutivos (11):

$$k = \frac{(\Delta C_a - \Delta C_{a+1})^2}{2 \Delta t (\Delta C_a + \Delta C_{a+1}) \Delta C_a \Delta C_{a+1}}$$

\* É de notar que, a determinação da concentração é específica para um componente da mistura reacional, mas, a medida de uma propriedade física reflecte o comportamento do sistema na sua globalidade; porém, a escolha desta grandeza deve ser condicionada pela sua particular sensibilidade a um, quanto muito a dois, dos componentes da mistura.

Tabela 1

Reacções irreversíveis de 2.º ordem:  $aA + bB \rightarrow \text{Produtos (P)}$   
Determinação de  $k$  e  $\sigma(k)$  através de equações do tipo:  $y = m + nx$

Condições	Eq.	y	x	m	k	$\sigma(k)$	Ref.
A = B	1	$1/ A _t$	t	$1/ A _{t_0}$	n	$\sigma(n)$	6,9
$ A _{t_0} =  B _{t_0}$ a = b = 1	2	$1/ A _t$	t	$1/ A _{t_0}$	n	$\sigma(n)$	6,9
$ A _{t_0} \neq  B _{t_0}$ a = b = 1	3	$1/C_M$	t	$1/C_{M_0}$	n/Q	$k \sigma^2(n)/n^2 + \sigma^2(Q)/Q^2 ^{1/2}$	6,9
$ A _{t_0} \neq  B _{t_0}$ a = b = 1	4	$\ln( A _t/ B _t)$	t	$\ln( A _{t_0}/ B _{t_0})$	$n/( A _{t_0} -  B _{t_0})$	$k[\sigma^2(n)/n^2 + \sigma^2( A _{t_0}) + \sigma^2( B _{t_0})]/( A _{t_0} -  B _{t_0})^2]^{1/2}$	6,9
$ A _{t_0} \neq  B _{t_0}$ a ≠ b ≠ 1	5	$\ln( A _t/ B _t)$	t	$\ln( A _{t_0}/ B _{t_0})$	$n/(b A _{t_0} - a B _{t_0})$	$k[\sigma^2(n)/n^2 + b^2\sigma^2( A _{t_0}) + a^2\sigma^2( B _{t_0})]/(b A _{t_0} - a B _{t_0})^2]^{1/2}$	6,9
A = B	6	$(x_t - x_{t+2\Delta t})^{1/2}$	$x_{t+\Delta t}$	$-(2k\Delta t)^{1/2} x_t$	$n^2/2\Delta t$	$2k\sigma(n)/n$	10
$ A _{t_0} =  B _{t_0}$ a = b = 1	7	$(\Delta C_a - \Delta C_{a+1})^2$	$(\Delta C_a + \Delta C_{a+1})\Delta C_{a+1}$	0	$n/2\Delta t$	$\sigma(n)$	11
$ A _{t_0} =  B _{t_0}$ a = b = 1	8	$\lambda_t - \lambda_{t+\Delta t}$	$(t+\Delta t)\lambda_{t+\Delta t} - t\lambda_t$	$ A _{t_0} \lambda_t \Delta t k$	$n/ A _{t_0}$	$k \sigma^2(n)/n^2 + \sigma^2( A _{t_0})/ A _{t_0}^2 ^{1/2}$	8
$ A _{t_0} \neq  B _{t_0}$ a = b = 1	9	$1/ A _{t+\Delta t}$	$1/ A _t$	$1/( B _{t_0} -  A _{t_0})  e^{k\Delta t( B _{t_0} -  A _{t_0})} - 1 $	$-1/n \Delta t$	$k\sigma(n)/n \ln n$	12

$|A|_{t_0}, |B|_{t_0}, t_{+2\Delta t}$  - concentração do reagente A no tempo t, inicial, infinito e  $t_{+2\Delta t}$ , respectivamente

$\Delta t$  - intervalo de tempo constante

$C_{M, M_0}$  - concentração média entre a de A e a de B no tempo t e  $t_0$ , respectivamente

$Q = 1 - C_S / C_M$  ( $C_S$  - metade do excesso de concentração de A em relação a B no tempo t)

$\sigma(Q) = Q(2[\sigma^2(|A|_{t_0}) + \sigma^2(|B|_{t_0})]/(|A|_{t_0}^2 + |B|_{t_0}^2))^{1/2} / (|A|_{t_0}^2 - |B|_{t_0}^2)$

$\lambda_t$  - medida física directamente proporcional a  $|A|_t$

$\lambda_t$  - medida física linearmente relacionada com  $|A|_t$

$C_a = |P|_{t+\Delta t} - |P|_{t_0}(\alpha-1)\Delta t$

J - ordenada (ou abscissa) do ponto de intersecção da recta  $y = m + nx$  com a bissetriz do quadrante (x,y)

Por conveniência considerou-se o esquema reacacional apenas com os dois reagentes que podem participar na lei de velocidade

$\Delta C_\alpha$  e  $\Delta C_{\alpha+1}$  representam as variações de concentração de um produto em intervalos de tempo  $\Delta t$  consecutivos.

De acordo com a equação | 7 | da Tabela 1, a aplicação de uma análise de regressão linear simples, possibilita o cálculo do valor mais provável de  $k$ .

O método de Roseveare, contudo, só permite a determinação rigorosa de  $k$  se se utilizar um valor de  $\Delta t$  correspondente a uma grande extensão de reacção.

## 2.4 — MÉTODO DE TOBEY

Partindo das condições reaccionais referidas em 2.3, deduz-se que [8]:

$$\lambda_t = \lambda_{t_0} - |A|_{t_0} k (\lambda_t - \lambda_\infty)$$

sendo  $\lambda$  o valor de uma grandeza física linearmente dependente da concentração do reagente  $A$ .

Subtraindo membro a membro expressões referidas a dois tempos arbitrários,  $t$  e  $t + \Delta t$ , obtém-se a equação | 8 | da Tabela 1. Determina-se o valor de  $k$  desde que o tempo de início da reacção e a concentração inicial dos reagentes sejam conhecidos e não, necessariamente, o valor da propriedade física no instante inicial.

O método recentemente proposto por Espenson [7] é, em tudo, idêntico ao de Tobey.

## 2.5 — MÉTODO DE SHANK

No caso, mais geral, da lei de velocidade incluir as concentrações de dois reagentes, sendo estas diferentes no instante inicial, Shank desenvolveu um método de intervalo de tempo constante para a determinação da velocidade específica [12].

A partir da lei de velocidade integrada pode obter-se, directamente, uma relação linear entre  $f(|A|_{t+\Delta t})$  e  $f(|A|_t)$ , equação | 9 |

da Tabela 1, cujo coeficiente angular é dado por:

$$n = \exp \{ k (|B|_{t_0} - |A|_{t_0}) \Delta t \} \\ (|B|_{t_0} > |A|_{t_0})$$

Os valores das concentrações iniciais dos reagentes não são, contudo, necessários ao cálculo de  $k$ , uma vez que, o traçado da recta  $f(|A|_{t+\Delta t}) = f(|A|_t)$  permite obter a intercepção  $J = 1/(|B|_{t_0} - |A|_{t_0})$ . Assim, determina-se  $k$  exclusivamente em função de  $J$  e  $\Delta t$ , como se pode ver na Tabela 1.

## 2.6 — MÉTODO DE STURTEVANT

Além dos métodos já referidos, para os quais foi possível conseguir uma optimização do valor de  $k$  através de uma análise estatística de minimização da soma dos quadrados dos desvios, um outro tratamento, proposto por Sturtevant como extensão do método de Roseveare, foi baseado em cálculos de geometria projectiva [13].

No caso geral de reacções cuja velocidade depende de dois reagentes, encontrando-se estes em concentrações diferentes, pode obter-se  $k$  recorrendo à seguinte expressão:

$$k = \{ \cosh | (x-1)/2 | (|A|_{t_0} - |B|_{t_0}) \Delta t \}^{-1} \\ (|A|_{t_0} > |B|_{t_0})$$

sendo,

$$x = \frac{(x_3 - x_2)(x_4 - x_1)}{(x_2 - x_1)(x_4 - x_3)} > 3$$

e

$$x_\alpha = |A|_{t_0} - |A|_{t_1} + (\alpha - 1) \Delta t \quad (\alpha \in N)$$

Uma aplicação adequada da propagação de erros permite o cálculo de  $\sigma(k)$ :

$$\sigma(k) = k \left| \frac{\sigma^2 \left( \cosh \left( \frac{x-1}{2} \right) \right)}{\cosh^2 \left( \frac{x-1}{2} \right)} + \frac{\sigma^2(|A|_{t_0}) + \sigma^2(|B|_{t_0})}{(|A|_{t_0} - |B|_{t_0})^2} \right|^{1/2}$$

na qual,

$$\sigma \left( \cosh \left( \frac{x-1}{2} \right) \right) = |2 e^{x-1} \sigma^2(x)|^{1/2},$$

$$\sigma(x) = x \left| \frac{\sigma^2(x_3 - x_2)}{(x_3 - x_2)^2} + \frac{\sigma^2(x_4 - x_1)}{(x_4 - x_1)^2} + \frac{\sigma^2(x_2 - x_1)}{(x_2 - x_1)^2} + \frac{\sigma^2(x_4 - x_3)}{(x_4 - x_3)^2} \right|^{1/2}$$

e

$$\sigma(x_i - x_j) = \left| 2 \sigma^2(|A|_{t_0}) + \sigma^2(|A|_{t_1}) + \sigma^2(|A|_{t_j}) \right|^{1/2}$$

### 3 — REACÇÃO DE MENSCHUTKIN DO IODETO DE ETILO COM A TRIETILAMINA EM BUTANOL-2

A reacção de Menschutkin do iodeto de etilo (EtI) com a trietilamina (Et<sub>3</sub>N),



cujo produto é o par iónico iodeto de tetraetilamónio (Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> I<sup>-</sup>), pode ser seguida por um método condutimétrico [14].

#### 3.1 — CURVA DE CALIBRAÇÃO CONCENTRAÇÃO-CONDUTÂNCIA

Uma vez que a condutância eléctrica, G, do produto da reacção em BuOH-2 não é directamente linearmente proporcional à sua concentração, c, é indispensável construir curvas de calibração. A utilização da quadrática,

$$c = a_1 G^2 + a_2 G + a_3$$

mostrou-se adequada em todas as condições experimentais de temperatura e pressão. A aplicação de uma análise de regressão linear

múltipla, pelo método dos mínimos quadrados, permitiu estimar os parâmetros a<sub>i</sub>, os respectivos desvios padrão, σ(a<sub>i</sub>) e as covariâncias, σ(a<sub>i</sub>, a<sub>j</sub>). Nas Tabelas 2 e 3 e na Figura 1 encontram-se os valores obtidos quando se dissolvem em BuOH-2, massas de sal de amónio rigorosamente medidas, à temperatura de 40°C e à pressão de 1 atm.

#### 3.2 — DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE ESPECÍFICA E RESPECTIVO DESVIO PADRÃO

A preparação da solução reagente requer cuidados especiais uma vez que tanto o iodeto de etilo como a trietilamina são voláteis e se pretende que as suas concentrações sejam iguais e rigorosamente determinadas.

Mediu-se a condutância da mistura reaccional em intervalos de tempo regulares. Os valores obtidos foram convertidos em concentrações do sal de amónio, recorrendo às curvas de calibração referidas em 3.1.

A aplicação da equação de velocidade integrada, no caso particular de |A|<sub>t<sub>0</sub></sub> = |B|<sub>t<sub>0</sub></sub> e a = b = 1, equação 2 da Tabela 1, conduz aos valores de k e respectivos desvios padrão.



Tabela 2

*Et<sub>3</sub>NI em BuOH-2* ( $T = 313,15\text{ K}$ ;  $P = 1\text{ atm}$ )

$c \times 10^6$ (fracção molar)	9,43354	37,3047	65,2947	92,9351	139,648
$G \times 10^6/\text{S}$	8,3982	23,622	34,450	42,784	56,244

Tabela 3

*Et<sub>3</sub>NI em BuOH-2* ( $T = 313,15\text{ K}$ ;  $P = 1\text{ atm}$ )

$$c = a_1 G^2 + a_2 G + a_3$$

$a_1$	$\sigma(a_1)$	$a_2$	$\sigma(a_2)$	$a_3 \times 10^6$	$\sigma(a_3) \times 10^6$	$\sigma^2(a_1, a_2)$	$\sigma^2(a_1, a_3) \times 10^3$	$\sigma^2(a_1, a_3) \times 10^7$
25683	2388,4	1,0798	0,15778	-1,7923	2,2758	-366,43	4,3600	-3,2496

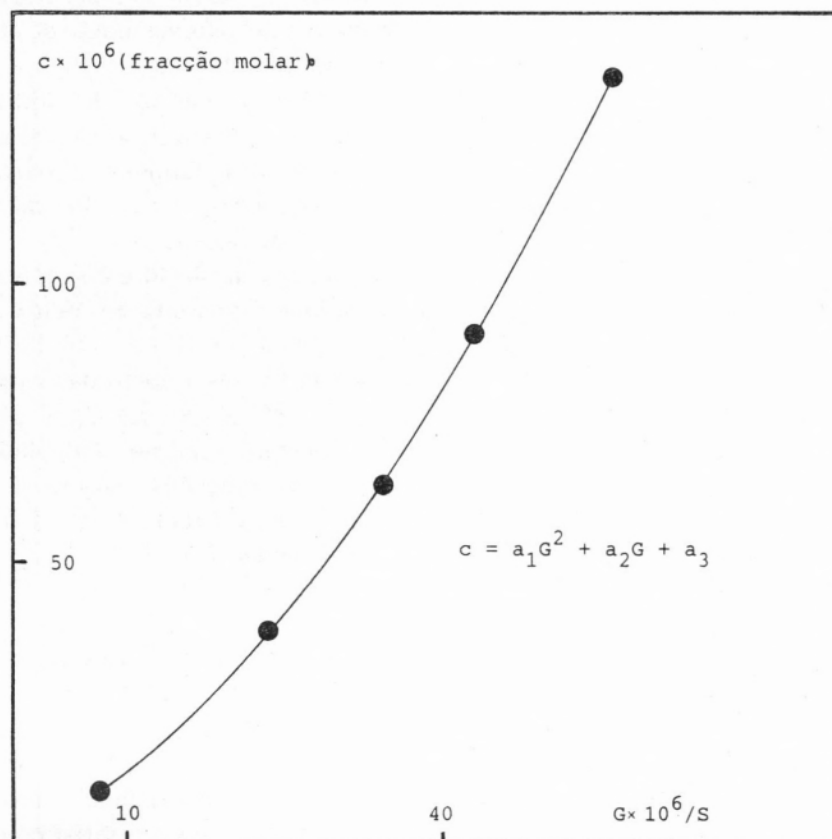


Fig. 1

*Et<sub>3</sub>NI em BuOH-2* ( $T = 313,15\text{ K}$ ;  $P = 1\text{ atm}$ )

Tabela 4

*EtI + Et<sub>3</sub>N em BuOH-2* $(|A|_{t_0} = 1,84226 \times 10^{-3} \text{ (fracção molar)};$  $T = 313,15 \text{ K}; P = 1 \text{ atm})$ 

t/h	$G \times 10^6/S$	$c \times 10^6$ (fracção molar)	$( A _{t_0} - c)^{-1}$
5	8,9294	10,977	546,06
6	10,156	11,823	546,32
7	11,283	13,660	546,87
8	12,364	15,484	547,41
9	13,405	17,297	547,96
10	14,418	19,114	548,50
11	15,344	20,822	549,02
12	16,273	22,580	549,55
13	17,148	24,276	550,06
27	27,499	47,321	557,12
28	28,132	48,909	557,62
29	28,763	50,513	558,11
30	29,372	52,079	558,60
31	29,988	53,684	559,10
32	30,668	55,477	559,66
33	31,235	56,991	560,14
34	31,836	58,613	560,65
35	32,361	60,046	561,10
49	39,799	81,862	568,05
50	40,269	83,336	568,53
51	40,759	84,885	569,03
52	41,254	86,462	569,54
53	41,667	87,787	569,97
55	42,645	90,961	571,00
56	43,110	92,487	571,50
57	43,530	93,875	571,96
58	43,999	95,436	572,47
59	44,410	96,812	572,92
74	50,800	119,34	580,41
75	51,170	120,71	580,87
76	51,528	122,04	581,32
77	51,867	123,30	581,75
78	52,280	124,85	582,27
79	52,700	126,44	582,81
80	53,114	128,01	583,34
81	53,520	129,56	583,87
82	53,896	131,00	584,36
83	54,279	132,48	584,87
84	54,573	133,62	585,26

 $m = 543,59$   $\sigma(n) = 5,4653 \times 10^{-4}$  $n = 0,49743$   $\sigma(k) = 0,002 \times 10^{-4}$  $k = 1,382 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ (fracção molar)}$ Precisão de  $t = \pm 0,00003 \text{ h}$ 

Na Tabela 4 apresenta-se um exemplo da aplicação deste método à reacção efectuada nas seguintes condições experimentais:

 $|A|_{t_0} = 1,84226 \times 10^{-3} \text{ (fracção molar)};$  $T = 313,15 \text{ K e } P = 1 \text{ atm.}$ 

### 3.3 — DETERMINAÇÃO DAS FUNÇÕES TERMODINÂMICAS DE ACTIVAÇÃO E RESPECTIVOS DESVIOS PADRÃO

Sempre que a Teoria do Estado de Transição seja aplicável, a determinação das funções termodinâmicas de activação de qualquer sistema reaccional e respectivos desvios padrão é feita a partir dos valores da velocidade específica, a qual já foi objecto de estudo em artigo anterior [2].

Na Tabela 5 encontram-se os valores de  $k$ , obtidos a várias temperaturas e pressões, relativos ao sistema iodeto de etilo-trietilamina em butanol-2.

O cálculo da energia de Gibbs de activação,  $\Delta^\ddagger G^\circ$ , e do respectivo desvio médio,  $d \Delta^\ddagger G^\circ$ , foi feito directamente a partir dos valores de  $k$  (equações | 15 | e | 16 | da ref. 2) e encontram-se na Tabela 5.

A equação de Wold e col. [15, 16] mostrou-se adequada ao estudo do efeito da temperatura e a equação de Hyne e col. [17] ao da pressão (Tabela 6). Os valores das funções de activação,  $\Delta^\ddagger H^\circ$ ,  $\Delta^\ddagger S^\circ$ ,  $\Delta^\ddagger C_p^\circ$  e  $\Delta^\ddagger V^\circ$  e respectivos desvios padrão, calculados de acordo com as equações estabelecidas nas colunas 3 e 4 da Tabela 3 da ref. 1, podem ver-se nas Tabelas 7 e 8.

### 4 — COMENTÁRIO FINAL

No estudo de mecanismos reaccionais é necessário, não só, obter valores de velocidade específica de confiança, como também, utilizar um tratamento estatístico correcto desses mesmos valores. A apresentação de um formalismo adequado e a correspondente aplicação correcta de métodos estatísticos à ciné-

Tabela 5

*EtI + Et<sub>3</sub>N em BuOH-2*(a)  $P = 1 \text{ atm}$ 

T/K	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15
$(k_m \pm d k_m) \times 10^5 / s^{-1}$	5,10 $\pm 0,08$	8,21 $\pm 0,13$	12,84 $\pm 0,20$	20,71 $\pm 0,36$	33,26 $\pm 0,65$	53,22 $\pm 1,54$
$\Delta \neq G^\circ \pm d \Delta \neq G^\circ / kJ \text{ mol}^{-1}$	77,54 $\pm 0,04$	77,55 $\pm 0,04$	77,69 $\pm 0,04$	77,70 $\pm 0,05$	77,70 $\pm 0,05$	77,66 $\pm 0,08$

(b)  $T = 313,15 \text{ K}$ 

P/atm	1	100	250	500	1000	1500	2000
$(k_m \pm d k_m) \times 10^5 / s^{-1}$	12,84 $\pm 0,20$	15,93 $\pm 0,16$	18,63 $\pm 0,09$	23,41 $\pm 0,06$	34,43 $\pm 0,22$	49,69 $\pm 0,40$	66,20 $\pm 0,60$
$\Delta \neq G^\circ \pm d \Delta \neq G^\circ / kJ \text{ mol}^{-1}$	77,69 $\pm 0,04$	77,12 $\pm 0,03$	76,72 $\pm 0,01$	76,12 $\pm 0,01$	75,12 $\pm 0,02$	74,16 $\pm 0,02$	73,42 $\pm 0,02$

Tabela 6

*EtI + Et<sub>3</sub>N em BuOH-2*(a)  $\ln k = A_1/T^2 + A_2/T + A_3$ 

$A_1 \times 10^{-5}$	$\sigma(A_1) \times 10^{-5}$	$A_2$	$\sigma(A_2)$	$A_3$	$\sigma(A_3)$	$\sigma^2(A_1, A_2) \times 10^{-9}$	$\sigma^2(A_1, A_3) \times 10^{-6}$	$\sigma^2(A_2, A_3) \times 10^{-4}$
27,614	6,1568	-26843	3907,0	48,613	6,1951	-2,4053	3,8130	-2,4203

(b)  $\ln k = A'_1 P^2 + A'_2 P + A'_3$ 

$A'_1 \times 10^7$	$\sigma(A'_1) \times 10^8$	$A'_2 \times 10^3$	$\sigma(A'_2) \times 10^5$	$A'_3$	$\sigma(A'_3) \times 10^2$	$\sigma^2(A'_1, A'_2) \times 10^{12}$	$\sigma^2(A'_1, A'_3) \times 10^{10}$	$\sigma^2(A'_2, A'_3) \times 10^6$
-1,6839	4,8820	1,1173	9,7671	-8,8933	3,2656	-4,6051	9,4200	-2,3106



Tabela 7

*EtI + Et<sub>3</sub>N em BuOH-2 (P = 1 atm)*

T/K	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15
$\Delta^\ddagger H^\circ \pm \sigma (\Delta^\ddagger H^\circ) /$ / kJ mol <sup>-1</sup>	69,0 ±1,2	71,5 ±0,8	74,0 ±0,4	76,1 ±0,4	78,2 ±0,4	80,3 ±1,2
$\Delta^\ddagger S^\circ \pm \sigma (\Delta^\ddagger S^\circ) /$ / J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	-99 ±5	-91 ±3	-84 ±2	-77 ±2	-69 ±3	-63 ±5
$\Delta^\ddagger C_p^\circ \pm \sigma (\Delta^\ddagger C_p^\circ) /$ / J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	490 ±113	477 ±109	460 ±105	444 ±100	431 ±96	418 ±96

Tabela 8

*EtI + Et<sub>3</sub>N em BuOH-2 (T = 313,15 K)*

P/atm	1	100	250	500	1000	1500	2000
$\Delta^\ddagger V^\circ \pm \sigma (\Delta^\ddagger V^\circ) /$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	-28,7 ±2,5	-27,8 ±2,3	-26,5 ±1,9	-24,4 ±1,4	-20,1 ±0,7	-15,7 ±1,5	-11,4 ±3,1

tica de reacções de 2.<sup>a</sup> ordem constituiu o objectivo deste trabalho.

Regressões lineares pelo método dos mínimos quadrados são as mais vulgarmente usadas no cálculo das velocidades específicas de reacções de qualquer ordem. Constata-se, no entanto, que estudos cinéticos de diferentes autores são de difícil comparação devido à não uniformidade dos métodos estatísticos utilizados, para além das divergências resultantes das técnicas experimentais escolhidas. Na verdade, se, por um lado, é inadmissível o uso de métodos dependentes do observador, por outro, verifica-se a utilização frequente de análise estatística numa forma incapaz de conduzir à determinação de parâmetros de confiança.

Pensamos que os processos de cálculo descritos neste artigo poderão ser úteis em estu-

dos cinéticos de um grande número de reacções de 2.<sup>a</sup> ordem, em particular nas de Menschutkin. A cinética destas reacções é um assunto familiar nos estudos de mecanismos reaccionais, quer como um exemplo clássico de uma reacção bimolecular em solução, na qual reagentes apolares dão origem a produtos polares, quer como um processo padrão na análise de efeito de solvente na reactividade química [18-21].

O número de valores experimentais e a sua distribuição ao longo do intervalo das variáveis independentes, o uso de pesos estatísticos e de critérios de concordância, a correlação entre variáveis pretensamente independentes e os seus efeitos sobre os valores das grandezas estimadas e respectivos desvios padrão são alguns dos assuntos que justificam, também, um cuidadoso exame.

Entenda-se, ainda, que não foi objectivo deste trabalho tecer considerações sobre o significado físico-químico dos valores das velocidades específicas e das funções termodinâmicas de activação aqui obtidas. Estas matérias, bem como o tratamento de outros casos concretos, são susceptíveis de posterior análise.

(Recebido em 27 de Setembro de 1985,  
em versão revista, 28 de Abril de 1986)

## AGRADECIMENTO

*Os autores agradecem ao Instituto Nacional de Investigação Científica o apoio financeiro necessário à realização deste trabalho.*

## REFERÊNCIAS

- [1] B.R. KOWALSKI, *Chemistry and Industry*, 882 (1978).
- [2] C.A.N. VIANA, L.M.P.C. ALBUQUERQUE e R.M.C. GONÇALVES, *Rev. Port. Quím.*, **22**, 117 (1980).
- [3] M.J. BLANDAMER, R.L. ROBERTSON e J.M.W. SCOTT, *Can. J. Chem.*, **58**, 772 (1980).
- [4] M.J. BLANDAMER, R.E. ROBERTSON, J.M.W. SCOTT e A. VRIELINK, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 2585 (1980).
- [5] R. LOHMULLER, D.D. MACDONALD, M. MACKINNON e J.B. HYNE, *Can. J. Chem.*, **56**, 1739 (1978).
- [6] E.S. SWINBOURNE, «*Analysis of Kinetic Data*», Appleton, New York (1971).
- [7] J.H. ESPENSON, *J. Chem. Ed.*, **57**, 160 (1980).
- [8] S.W. TOBEY, *J. Chem. Ed.*, **39**, 473 (1962).
- [9] G.M. FLECK, «*Chemical Reaction Mechanism*», Holt, New York (1971).
- [10] E.S. SWINBOURNE, *Aust. J. Chem.*, **16**, 170 (1963).
- [11] W.E. ROSEVEARE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1651 (1931).
- [12] N.E. SHANK, *Int. J. Chem. Kinetics*, **5**, 577 (1973).
- [13] J.M. STURTEVANT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 699 (1937).
- [14] C.A.N. VIANA e A.R.T. CALADO, comunicação apresentada na 2.ª Reunião Nacional de Electroquímica, Coimbra (1981).
- [15] S. WOLD e P. AHLBERG, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 618 (1970).
- [16] S. WOLD, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 2321 (1970).
- [17] H.S. GOLINKIN, W.G. LAIDLAW e J.B. HYNE, *Can. J. Chem.*, **44**, 2193 (1966).
- [18] M.H. ABRAHAM e P.L. GRELLIER, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 623 (1975).
- [19] M.H. ABRAHAM e P.L. GRELLIER, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 1735 (1976).
- [20] Y. DROUGARD e D. DECROOCQ, *Bull. Soc. Chim. France*, 2972 (1969).
- [21] K.F. WONG e C.A. ECKERT, *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 16 (1970).

## ABSTRACT

Statistical method applied to the kinetics of 2nd order reactions.

1 — The Menshutkin reaction of ethyl iodide with triethylamine in 2-butanol.

*The different methods used to calculate the specific rates of second order reactions are reexamined. The assumptions as well as the uncertainties associated to the methods are analysed. The Menshutkin reaction of ethyl iodide with triethylamine in 2-butanol is studied.*