

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 de Investigação Bento da Rocha Cabral,
Calçada Bento da Rocha Cabral, 14
1200 LISBOA — PORTUGAL



MÉTODO ESTATÍSTICO APLICADO À CINÉTICA DE REACÇÕES DE 1.^a ORDEM

1 - Desenvolvimento teórico e a sua aplicação à metanólise do cloreto de butilo terciário

Estuda-se a aplicação da análise de regressão linear simples e múltipla à cinética de reacções de 1.^a ordem. Analisam-se duas espécies de grandezas, nomeadamente,

- i) Constantes de velocidade e respectivos desvios padrão;*
- ii) Diversas funções termodinâmicas de activação e respectivos desvios padrão.*

O método estatístico desenvolvido foi aplicado aos resultados cinéticos experimentais da reacção de solvólise do cloreto de butilo terciário em metanol.

1 — INTRODUÇÃO

A análise estatística constitui uma questão fulcral para a interpretação dos resultados cinéticos, bem como para definir o significado de muitos outros resultados experimentais em todos os domínios da Química. Deve notar-se, no entanto, que é fundamental saber como aquela análise funciona para que seja possível aplicá-la correctamente aos problemas específicos [1-3].

Para que uma análise estatística seja de confiança é necessário, em primeiro lugar, que ela seja aplicada a um número adequado de valores experimentais distribuídos de modo a cobrirem um largo intervalo das variáveis independentes.

Tal assunto tem requerido, nos últimos anos, a atenção de vários investigadores. Em particular, referem-se os trabalhos recentes de ROBERTSON [4, 5], HYNE [6], GONÇALVES [7] e ALBUQUERQUE [8] sobre cinética de reacções solvolíticas.

Neste artigo, depois de um estudo estatístico pormenorizado sobre a cinética de reacções de 1.^a ordem, aplica-se o método resultante a valores, obtidos por VIANA [9], para a reacção de solvólise do cloreto de butilo terciário em metanol. Determinam-se constantes de velocidade, funções termodinâmicas e respectivos desvios padrão. Entenda-se, no entanto, que não é objectivo deste artigo discussões sobre o significado físico-químico de funções termodinâmicas de activação, embora se reconheça a importância desses estudos.

2 — DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

2.1 — MÉTODO ESTATÍSTICO APLICADO AO CÁLCULO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE

Para o cálculo da constante de velocidade macroscópica de uma reacção de 1.^a ordem, k , existem vários métodos. Todos se baseiam na obtenção de valores experimentais da concentração, ou de qualquer outra grandeza proporcional a esta, de um reagente ou produto, λ , a vários tempos, t_i , durante o decurso da reacção. Os métodos mais usados, o de GUGGENHEIM [10, 11] e o de «time-lag» [11-13], baseiam-se na análise de valores obtidos a intervalos de tempo constante, Δt , tendo a vantagem de não ser necessário determinar os

valores inicial, λ_0 , e final, λ_∞ , das espécies reagentes. Os métodos atrás referidos conduzem, respectivamente, às seguintes expressões:

$$\ln(\lambda_{t_i + \Delta t} - \lambda_{t_i}) = \ln(\lambda_\infty - \lambda_0) + \ln(1 - e^{-k\Delta t}) - kt_i \quad (1)$$

$$\lambda_{t_i} = \lambda_\infty(1 - e^{k\Delta t}) + \lambda_{t_i + \Delta t} e^{k\Delta t} \quad (2)$$

Para a determinação gráfica das constantes de velocidade aplica-se uma análise de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados [14], para ajustar a melhor linha ao conjunto de pares de pontos (y_i, x_i) que, de acordo com as equações (1) e (2), estão relacionados linearmente ($y_i = a + bx_i$).

Na aplicação deste método, para simplicidade de cálculo, admite-se que:

- As incertezas experimentais manifestam-se somente nos valores da variável dependente.
- Cada distribuição do valor da variável dependente para um dado valor da variável independente é do tipo gaussiano.
- As incertezas para os valores da variável dependente são todas iguais.

Com este método estatístico a determinação dos parâmetros da linha recta seleccionada é feita mini-

mizando a soma dos quadrados dos resíduos, χ^2 , (Tabela 1, equação (3)).

A minimização de χ^2 relativamente a \hat{a} e a \hat{b} conduz às expressões (4) e (5) da Tabela 1.

A incerteza associada às observações experimentais, dando uma medida da sua dispersão, vem dada pela expressão (6) (Tabela 1) a partir da qual se podem determinar as variâncias dos parâmetros \hat{a} e \hat{b} (expressões (7) e (8) Tabela 1).

Dado que as constantes de velocidade das reacções são calculadas indirectamente, isto é, a partir de equações que envolvem certas grandezas que podem apresentar incertezas, a sua precisão também tem de ser determinada indirectamente, fazendo uma análise de propagação de erros [14]. Assim, tendo por base as equações para a constante de velocidade obtidas dos métodos de Guggenheim e de «time-lag» que são, respectivamente,

$$k = -\hat{b} \quad (9)$$

$$e \quad k = \ln \hat{b} / \Delta t \quad (10)$$

obtêm-se as expressões para o desvio padrão da constante de velocidade calculada:

$$\sigma_k = \sigma_{\hat{b}} \quad (\text{método de Guggenheim}) \quad (11)$$

Tabela 1
Equações relativas à regressão linear simples pelo método dos mínimos quadrados

$$\chi^2 = \left[\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{a} - \hat{b}x_i) / (\sigma_i^2) \right]^2 \quad (3)$$

$$\hat{a} = \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N x_i y_i \right) / \left[N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right] \quad (4)$$

$$\hat{b} = \left(N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i \right) / \left[N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right] \quad (5)$$

$$\sigma^2 = \sigma_i^2 - \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{a} - \hat{b}x_i)^2 / (N - 2) \quad (6)$$

$$\sigma_{\hat{a}}^2 = \sigma^2 \sum_{i=1}^N x_i / \left[N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right] \quad (7)$$

$$\sigma_{\hat{b}}^2 = N\sigma^2 / \left[N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right] \quad (8)$$

N — Número de pares de pontos

\hat{a}, \hat{b} — Valores estimados da ordenada na origem e do coeficiente angular, respectivamente

σ_i — Desvio padrão de y_i

$\sigma_{\hat{a}}, \sigma_{\hat{b}}$ — Desvios padrão de \hat{a} e de \hat{b} , respectivamente

e

$$\sigma_k = \sigma_b / \Delta t \quad (\text{método de «time-lag»}) \quad (12)$$

Esta equação só é válida desde que $\sigma_b/b \ll 1$. Com vista à determinação do valor mais provável da constante de velocidade efectuam-se, usualmente, várias experiências nas mesmas condições de concentração, temperatura e pressão. Sempre que os desvios padrão associados às diversas constantes de velocidade não difiram apreciavelmente, o que geralmente sucede, usa-se a média simples:

$$k_m = \sum_{i=1}^n k_i / n \quad (13)$$

sendo n o número de determinações de k .

A equação (14)

$$dk_m = \sum_{i=1}^n |k_i - k_m| / n \quad (14)$$

permite obter uma medida da dispersão do valor mais provável da constante de velocidade, dk_m ,

desde que se use um “número mínimo” de valores experimentais.

2.2 — MÉTODO ESTATÍSTICO APLICADO AO CÁLCULO DAS FUNÇÕES, TERMODINÂMICAS DE ACTIVAÇÃO

Tendo um conjunto de medidas de constantes de velocidade de uma reacção a diferentes temperaturas e pressões, é possível, a partir do logaritmo daquelas grandezas e das suas derivadas, em ordem à temperatura e/ou à pressão, determinar funções termodinâmicas de activação (Tabela 2).

No que respeita a $\Delta G^{0\neq}$, o seu valor obtém-se directamente a partir das constantes de velocidade (equação 15)), sendo o seu desvio médio dado pela expressão:

$$d\Delta G^{0\neq} = RT dk_m / k_m \quad (16)$$

Tabela 2
Funções termodinâmicas de activação

$$\Delta G^{0\neq} = -RT \ln K^{\neq} = -RT \ln \left(\frac{h}{k} \frac{k}{T} \right) \quad (15)$$

$$\begin{array}{l} \left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_T \quad \left(- \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_P \right) \quad \left[\frac{\partial(\Delta G^{0\neq}/T)}{\partial(1/T)} \right]_P \\ \Delta V^{0\neq} = -RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T \quad \Delta S_p^{0\neq} = R \ln \frac{h}{k} + R \left(\frac{\partial [T \ln(k/T)]}{\partial T} \right)_P \quad \Delta H^{0\neq} = -R \left(\frac{\partial [\ln(k/T)]}{\partial(1/T)} \right)_P \\ \left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_T \quad \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_P \quad \left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_T \quad T \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_P \quad \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_P \quad \left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_T \\ \Delta K^{0\neq} = - \left(\frac{\partial \Delta V^{0\neq}}{\partial T} \right) \quad \left(\frac{\partial \Delta V^{0\neq}}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial \Delta S_p^{0\neq}}{\partial P} \right)_T \quad T \left(\frac{\partial \Delta S_p^{0\neq}}{\partial T} \right)_P = \Delta C_p^{0\neq} = \left(\frac{\partial \Delta H^{0\neq}}{\partial T} \right)_P \quad \left(\frac{\partial \Delta H^{0\neq}}{\partial P} \right)_T = \Delta V^{0\neq} - T \left(\frac{\partial \Delta V^{0\neq}}{\partial T} \right)_P \end{array}$$

$\Delta G^{0\neq}$ — Variação da energia de Gibbs padrão de activação

$\Delta V^{0\neq}$ — Variação do volume padrão de activação

$\Delta S_p^{0\neq}$ — Variação da entropia padrão de activação a pressão constante

$\Delta H^{0\neq}$ — Variação da entalpia padrão de activação

$\Delta K^{0\neq}$ — Variação da compressibilidade isotérmica padrão de activação

$\Delta C_p^{0\neq}$ — Variação da capacidade calorífica padrão de activação a pressão constante

R — Constante dos gases

T — Temperatura absoluta

K^{\neq} — Constante de “pseudo” equilíbrio de activação

h — Constante de Planck

k — Constante de Boltzman

P — Pressão

Tabela 3
Equações que relacionam a constante de velocidade com a temperatura e com a pressão

Autores (Ref.)	Equação	Funções termodinâmicas de activação	Desvio padrão das funções
Arrhenius [15]	$\ln k = A + BT$ (17)	$\Delta H^{0*} = -R(B + T)$ $\Delta S_p^{0*} = R[\ln(h/k) + A - 1 - \ln T]$ $\Delta C_p^{0*} = -R$	$\sigma_{\Delta H^{0*}} = -R\sigma_B$ $\sigma_{\Delta S_p^{0*}} = R\sigma_A$ $\sigma_{\Delta C_p^{0*}} = 0$
Everett e Wynne-Jones [16]	$\ln k = A + B/T + C \ln T$ (18)	$\Delta H^{0*} = R[T(C - 1) - B]$ $\Delta S_p^{0*} = R[\ln(h/k) + A + C - 1 + (C - 1)\ln T]$ $\Delta C_p^{0*} = R(C - 1)$	$\sigma_{\Delta H^{0*}} = R(T^2\sigma_C^2 + \sigma_B^2 - 2T\sigma_{B,C}^2)^{1/2}$ $\sigma_{\Delta S_p^{0*}} = R[\sigma_A^2 + (1 + \ln T)^2\sigma_C^2 + 2(1 + \ln T)\sigma_{A,C}^2]^{1/2}$ $\sigma_{\Delta C_p^{0*}} = R\sigma_C$
Harned e Robinson [17]	$\ln k = A + B/T + CT$ (19)	$\Delta H^{0*} = R[CT(C - 1) - B]$ $\Delta S_p^{0*} = R[\ln(h/k) + A - 1 + 2CT - \ln T]$ $\Delta C_p^{0*} = R(2CT - 1)$	$\sigma_{\Delta H^{0*}} = R(T^4\sigma_C^2 + \sigma_B^2 - 2T^2\sigma_{B,C}^2)^{1/2}$ $\sigma_{\Delta S_p^{0*}} = R(\sigma_A^2 + 4T^2\sigma_{A,C}^2)^{1/2}$ $\sigma_{\Delta C_p^{0*}} = 2RT\sigma_C$
Wold e Ahlberg [18, 19]	$\ln k = A + B/T + C/T^2$ (20)	$\Delta H^{0*} = -R(B + 2C/T + T)$ $\Delta S_p^{0*} = R[\ln(h/k) + A - 1 - C/T^2 - \ln T]$ $\Delta C_p^{0*} = R(2C/T^2 - 1)$	$\sigma_{\Delta H^{0*}} = R(\sigma_B^2 + 4\sigma_C^2/T^2 + 4\sigma_{B,C}^2/T)^{1/2}$ $\sigma_{\Delta S_p^{0*}} = R(\sigma_A^2 + \sigma_C^2/T^4 - 2\sigma_{A,C}^2/T^2)^{1/2}$ $\sigma_{\Delta C_p^{0*}} = 2R\sigma_C/T^2$
Laidler e Burris [20]	$\ln k = a + bP$ (21)	$\Delta V^{0*} = -RTb$	$\sigma_{\Delta V^{0*}} = -RT\sigma_b$
Golinkin, Laidlaw e Hyne [21]	$\ln k = a + bP + cP^2$ (22)	$\Delta V^{0*} = -RT(b + 2cP)$	$\sigma_{\Delta V^{0*}} = RT(\sigma_b^2 + 4P^2\sigma_c^2 + 4P\sigma_{b,c}^2)^{1/2}$

Tabela 4
Equações relativas à regressão linear múltipla pelo método dos mínimos quadrados

$Y = a_0 + \sum_{j=1}^n a_j X_j$	(23)
$Y - \bar{Y} = a_1(X_1 - \bar{X}_1) + a_2(X_2 - \bar{X}_2) + \dots + a_n(X_n - \bar{X}_n)$	(24)
$\hat{A} = U^{-1} V$	(25)
$\hat{a}_0 = \bar{Y} - \sum_{j=1}^n \hat{a}_j \bar{X}_j$	(26)
$M = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 U^{-1} / (N - n - 1)$	(27)
$\sigma_{\hat{a}_0}^2 = \sum_{j=1}^n \sigma_{\hat{a}_j}^2 \bar{X}_j^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{l=1}^n \sigma_{\hat{a}_j, \hat{a}_l}^2 \bar{X}_j \bar{X}_l$	(1 > j) (28)
$\sigma_{\hat{a}_0, \hat{a}_j}^2 = -\sigma_{\hat{a}_j}^2 \bar{X}_j - \sum_{l=1}^{n-1} \sigma_{\hat{a}_j, \hat{a}_l}^2 \bar{X}_l$	(1 \neq j) (29)

 a_0, a_j — Coeficientes da regressão X_j — Funções de variáveis independentes \bar{Y}, \bar{X} — Valores médios de Y e X, respectivamente U^{-1} — Matriz inversa de U

N — Número de observações experimentais.

Para a determinação das outras funções termodinâmicas um dos métodos que, com mais frequência, se aplica é o analítico, o qual consiste em fazer o melhor ajuste dos pontos experimentais a equações empíricas ou semi-empíricas [15-21].

Embora as equações que têm sido propostas não assentem, em grande parte, numa base teórica e, por conseguinte, tenham um certo carácter arbitrário, têm sido largamente usadas, sobretudo nos tempos recentes, dada a facilidade de utilização dos computadores para as análises estatísticas.

A aplicação de uma análise de regressão linear múltipla [14, 22], para ajustar os pontos experimentais de medidas de logaritmo de k às equações propostas para estudar a sua variação com a temperatura ou com a pressão (Tabela 3) baseou-se no facto de elas poderem ser escritas na forma da equação (23) indicada na Tabela 4. Tal como no método estatístico aplicado ao cálculo das constantes de velocidade, e pelas mesmas razões, admitimos que:

- i) Vindo as constantes de velocidade afectadas de incertezas, os valores dos seus logaritmos são igualmente caracterizados pela mesma distribuição dessas incertezas.
- ii) Os valores de $\ln k$ têm iguais incertezas.
- iii) As incertezas das medidas de temperatura e de pressão são nulas.

Para uma maior simplificação do método de cálculo usa-se, frequentemente, a equação (24) em vez da equação (23) (Tabela 4).

Tal como anteriormente, da minimização de χ^2 provêm os valores dos coeficientes de regressão estimados, \hat{a}_0 e \hat{a}_j , bem como as suas variâncias e covariâncias. Assim, derivando χ^2 em ordem aos parâmetros \hat{a}_j da equação (24) (Tabela 4) e igualando os resultados a zero, obtêm-se um conjunto de equações a partir das quais se pode definir:

- a matriz U dos coeficientes dos parâmetros estimados \hat{a}_j
- a matriz V dos termos que contêm a variável dependente.

Os parâmetros \hat{a}_j constituem os elementos da matriz coluna \hat{A} , sendo o valor \hat{a}_0 determinado a partir deles (equação (25) e (26) da Tabela 4).

As variâncias e covariâncias dos parâmetros \hat{a}_j apresentam-se na forma de uma matriz M (equação (27) Tabela 4), ocupando as primeiras as posições da diagonal. A variância de \hat{a}_0 , assim como as covariâncias $\sigma^2_{\hat{a}_0, \hat{a}_j}$, obtêm-se indirectamente a partir das dos outros parâmetros (equação (28) e (29) da Tabela 4).

Com base nestas grandezas podem efectuar-se os cálculos das funções termodinâmicas de activação ($\Delta H^{0\neq}$, $\Delta S_p^{0\neq}$, $\Delta C_p^{0\neq}$ e $\Delta V^{0\neq}$) bem como dos correspondentes desvios padrão de acordo com as equações apresentadas nas terceira e quarta colunas da Tabela 3.

Tabela 5

Reacções de solvólise do cloreto de butilo terciário em metanol
($c = 0,01 \text{ M}$; $t = 25,00 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$; $\Delta t = 24 \text{ h}$)

t_i/h	Condutância $\times 10^6 / \Omega^{-1}$	
	C_{t_i}	$C_{t_i + \Delta t}$
0,0000	127,36	393,57
0,5000	133,00	398,75
1,0000	139,17	404,06
1,5000	144,91	409,55
2,0000	150,84	414,51
3,0000	162,70	425,21
4,0000	174,36	435,45
5,0000	185,41	445,62
5,5000	191,08	450,91
6,0000	196,84	456,11
6,5000	202,45	461,26
7,0000	207,95	466,14
19,5000	345,44	591,32
20,0000	350,57	596,36
20,5000	355,87	601,12
21,0000	361,39	605,91
22,5000	377,25	620,18
23,0000	382,92	625,10
23,5000	387,87	630,10
24,0000	393,57	635,13
24,5000	398,75	640,04
25,0000	404,06	644,82
25,5000	409,55	649,74
26,0000	414,51	654,45
27,0000	425,21	663,93
28,0000	435,45	673,38
29,0000	445,62	682,46
30,0000	456,11	692,25
30,5000	461,26	696,86
31,0000	466,14	701,45
44,0000	596,36	819,56
44,5000	601,12	824,14
45,0000	605,91	828,71
47,5000	630,12	851,06
48,0000	635,13	855,24
48,5000	640,04	859,47
49,0000	644,82	863,89

$$\hat{a} = -304,68 \times 10^{-6}$$

$$\hat{b} = 1,0991$$

$$\sigma_b = 3,0396 \times 10^{-4}$$

$$k = \ln \hat{b} / \Delta t = 1,094 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\sigma_k = \sigma_b / b \Delta t = 0,003 \times 10^{-6}$$

Precisão de $t_i \pm 0,00003 \text{ h}$

Condutâncias medidas nos tempos t_i : por impressão de uma leitura digital.

3 — APLICAÇÃO À REACÇÃO DE SOLVÓLISE DE CLORETO DE BUTILO TERCIÁRIO EM METANOL

3.1 — DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE E DO RESPECTIVO DESVIO PADRÃO

Recorrendo aos valores da condutância em função do tempo da reacção de solvólise do *t*-BuCl em metanol nas seguintes condições experimentais: $c=0,01$ M, $t=25,00$ °C e $P=1$ atm [9], determinou-se, pelo método de “time-lag”, o valor da constante de velocidade e do seu desvio padrão (Tabela 5).

3.2 — DETERMINAÇÃO DAS FUNÇÕES TERMODINÂMICAS DE ACTIVAÇÃO E RESPECTIVO DESVIO PADRÃO

Na determinação das funções termodinâmicas de activação utilizámos os valores das constantes de velocidade da metanólise atrás referida [9] a dife-

Tabela 7
Reacção de solvólise do cloreto de butilo terciário em metanol
($t=25,00$ °C; $P=1$ a 2000 atm)

$(k_m \pm dk_m) \times 10^6/s^{-1}^*$	$-\ln k$	P/atm	P^2/atm^2
$1,082 \pm 0,008$	13,737	1	1
$1,558 \pm 0,045$	13,372	5×10^2	25×10^4
$2,258 \pm 0,010$	13,001	10×10^2	100×10^4
$3,221 \pm 0,016$	12,646	15×10^2	225×10^4
$3,996 \pm 0,006$	12,430	20×10^4	400×10^4

* Média aritmética de pelo menos oito valores experimentais

rentes temperaturas e à pressão de 1 atm (Tabela 6) e a diferentes pressões e à temperatura de $25,00$ °C (Tabela 7).

O cálculo da energia de Gibbs de activação e do respectivo desvio médio foi feito com base nas equações (15) e (16). Os seus valores encontram-se na Tabela 8.

3.2.1 — VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE COM A TEMPERATURA

Na determinação das funções termodinâmicas de activação $\Delta H^{0\neq}$, $\Delta S_p^{0\neq}$ e $\Delta C_p^{0\neq}$ decidimos usar a equação de EVERETT e WYNNE-JONES [16] cujo tratamento analítico foi feito utilizando o programa de análise de regressão linear múltipla, REGPK:***. Este programa, escrito em linguagem Fortran e existente em arquivo na biblioteca de programas Time-Sharing Honeywell Bull, utiliza a técnica simplificada descrita na secção 2.2.

Tabela 6
Reacção de solvólise do cloreto de butilo terciário em metanol
($t=15,00$ a $40,00$ °C; $P=1$ atm)

$(k_m \pm dk_m) \times 10^6/s^{-1}^*$	$-\ln k$	$(1/T) \times 10^3/K^{-1}$	$\ln T$
$0,284 \pm 0,003$	15,074	3,4704	5,6635
$0,522 \pm 0,004$	14,466	3,4112	5,6807
$1,082 \pm 0,008$	13,737	3,3540	5,6976
$1,928 \pm 0,026$	13,159	3,2987	5,7142
$3,809 \pm 0,038$	12,478	3,2452	5,7306
$7,329 \pm 0,024$	11,824	3,1933	5,7467

* Média aritmética de dezasseis valores experimentais

Tabela 8
 $\Delta G^{0\neq}$ e respectivo desvio padrão, para o sistema *t*-BuCl — MeOH
 $P=1$ atm

$t/^\circ\text{C}$	15,00	20,00	25,00	30,00	35,00	40,00
$\Delta G^{0\neq} \pm d\Delta G^{0\neq}$ /J mol ⁻¹	106606 ± 25	107914 ± 19	107075 ± 18	107456 ± 34	107526 ± 26	107608 ± 8

$t=25,00^\circ\text{C}$

P/atm	1	500	1000	1500	2000
$\Delta G^{0\neq} \pm d\Delta G^{0\neq}$ /J mol ⁻¹	107075 ± 18	106171 ± 72	105251 ± 11	104370 ± 12	103836 ± 4

Tabela 9

Valores das constantes da equação de Everett e Wynne-Jones [16], dos respectivos desvios padrão e covariâncias, para o sistema t-BuCl — MeOH (P=1 atm)

A	σ_A	B	σ_B	C	σ_C	$\sigma_{A,B}^2 \times 10^{-4}$	$\sigma_{A,C}^2 \times 10^{-4}$	$\sigma_{B,C}^2 \times 10^{-4}$
-532,10	276,35	13230	12377	83,184	41,215	-342,02	-1,1390	51,007

Tabela 10

$\Delta H^{0\neq}$, $\Delta S_p^{0\neq}$ e $\Delta C_p^{0\neq}$ e respectivos desvios padrão, para o sistema t-BuCl — MeOH (P=1 atm)

T/K	$\Delta H^{0\neq} \pm \sigma_{\Delta H^{0\neq}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_p^{0\neq} \pm \sigma_{\Delta S_p^{0\neq}} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$(\Delta C_p^{0\neq} \pm \sigma_{\Delta C_p^{0\neq}}) \times 10 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
288,15	86,9 \pm 4,3	-68 \pm 16	68 \pm 34
293,15	90,3 \pm 2,7	-57 \pm 11	„
298,15	93,7 \pm 1,4	-45 \pm 7	„
303,15	97,1 \pm 1,6	-34 \pm 7	„
308,15	100,6 \pm 3,0	-22 \pm 11	„
313,15	104,0 \pm 4,6	-11 \pm 16	„

Assim, obtêm-se, entre outras, as seguintes grandezas: constantes funcionais A, B, e C, variâncias de B e C e covariâncias entre estas. A variância do coeficiente A assim como as covariâncias entre este parâmetro e os outros dois calculam-se com base nas equações (28) e (29) (Tabela 4), respectivamente. Estes valores encontram-se na Tabela 9. O cálculo das funções termodinâmicas de activação $\Delta H^{0\neq}$, $\Delta S_p^{0\neq}$ e $\Delta C_p^{0\neq}$ bem como dos correspondentes desvios padrão conduziu aos valores apresentados na Tabela 10.

3.2.2 — VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE COM A PRESSÃO

No cálculo de $\Delta V^{0\neq}$ usámos a equação de GOLINKIN, LAIDLAW e HYNNE [21] e o procedimento analítico foi análogo ao utilizado para a obtenção das funções termodinâmicas de activação a pressão constante. Os valores dos parâmetros *a*, *b* e *c*, dos seus desvios padrão e covariâncias encontram-se na Tabela 11. Os valores de $\Delta V^{0\neq}$ a diferentes pressões e à temperatura de 25,00 °C estão apresentados na Tabela 12 juntamente com os seus desvios padrão.

Tabela 11

Valores das constantes da equação de Golinkin, Laidlaw e Hyne [21], dos respectivos desvios padrão e covariâncias, para o sistema t-BuCl — MeOH (t=25,00°C)

a	$\sigma_a \times 10^2$	$b \times 10^4$	$\sigma_b \times 10^5$	$c \times 10^8$	$\sigma_c \times 10^8$	$\sigma_{a,b}^2 \times 10^6$	$\sigma_{a,c}^2 \times 10^{10}$	$\sigma_{b,c}^2 \times 10^{12}$
-13,751	2,7683	8,4880	7,4504	-9,0229	3,5708	-1,7250	6,3931	-2,5514

Tabela 12

$\Delta V^{0\neq}$ e respectivo desvio padrão, para o sistema t-BuCl — MeOH (t=25,00°C)

P/atm	1	500	1000	1500	2000
$\Delta V^{0\neq} \pm \sigma_{\Delta V^{0\neq}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	-20,8 \pm 1,8	-18,6 \pm 1,0	-16,4 \pm 0,5	-14,1 \pm 1,0	-11,9 \pm 1,8

4 — COMENTÁRIO FINAL

Conforme se referiu anteriormente, admitiu-se que os valores experimentais vinham afectados do mesmo erro. Nalguns casos, contudo, tais valores podem ser determinados com desigual precisão, implicando o uso apropriado de pesos estatísticos quer nos cálculos do valor mais provável para a média e do respectivo desvio padrão quer na aplicação da análise de regressão [14].

No estudo das análises de regressão têm de se tomar em conta o bom ajuste de uma dada equação aos valores experimentais. Como critério de concordância têm sido indicados diversos parâmetros estatísticos, nomeadamente, a soma dos quadrados dos resíduos, o coeficiente de correlação, a função *t* de Student ou a função de distribuição *F* [1, 2, 14, 23]. Ao aplicar um tratamento analítico deste tipo a diferentes equações, interessa saber qual delas se ajusta melhor aos valores experimentais. Para obter esta informação recorre-se, geralmente, à análise comparativa dos valores dos parâmetros estatísticos atrás citados para cada uma das equações.

Quando se usa mais do que uma variável independente é quase inevitável que exista algum grau de correlação entre elas o que faz aumentar os desvios padrão dos coeficientes de regressão. Por simples observação da Tabela 3 poder-se-á constatar que nas equações propostas para a variação de $\ln k$ com a temperatura ou com a pressão as funções X_j são sempre de uma só variável. Assim, os parâmetros \hat{a}_0 e \hat{a}_j apresentam desvios padrão e interdependências elevados como se pode observar nas Tabelas 9 e 11.

Estes assuntos serão objecto de posterior análise. Finalmente, parece-nos importante salientar que, embora o formalismo e a aplicação correcta do método estatístico aos valores experimentais sejam primordiais, estes devem ser usados para serem interpretados quimicamente e não simplesmente como uma base para exercícios matemáticos.

Recebido 22. Outubro. 1980

BIBLIOGRAFIA

- [1] N. B. CHAPMAN, J. SHORTER, "Advances in Linear Free Energy Relationships", pág. 103, Plenum Press, New York (1972).
- [2] S. WOLD, M. SJÖSTRÖM, "Correlation Analysis in Chemistry — Recent Advances", cap. I, Ed. N. B. Chapman, J. Shorter, Plenum Press, New York (1978).
- [3] S. CLEMENTI, F. FRINGUELLI, G. SAVELLI, *La Chimica e l'Industria*, **60**, 598 (1978).
- [4] M. J. BLANDAMER, R. E. ROBERTSON, J. M. W. SCOTT, *Can. J. Chem.*, **58**, 772 (1980).
- [5] M. J. BLANDAMER, R. E. ROBERTSON, J. M. W. SCOTT, A. VRIELINK, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 2585 (1980).
- [6] R. LOHMULLER, D. D. MACDONALD, M. MACKINNON, J. B. HYNE, *Can. J. Chem.*, **56**, 1739 (1978).
- [7] R. M. C. GONÇALVES, Tese de doutoramento, Lisboa (1978).
- [8] L. M. P. C. ALBUQUERQUE, Tese de doutoramento, Lisboa (1979).
- [9] C. A. N. VIANA, Tese de doutoramento, Southampton (1966).
- [10] E. A. GUGGENHEIM, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
- [11] G. M. FLECK, "Chemical Reaction Mechanism", Holt, Rinehart and Winston, New York (1971).
- [12] E. S. SWINBOURNE, "Analysis of Kinetic Data", Appleton Century Crofts, New York (1971).
- [13] N. E. SHANK, *Inter. J. Chem. Kinetics*, **5**, 577 (1973).
- [14] P. R. BEVINGTON, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", McGraw-Hill, New York (1969).
- [15] S. ARRHENIUS, *Z. Physik. Chem.*, **4**, 226 (1889).
- [16] D. H. EVERETT, W. F. K. WYNNE-JONES, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1380 (1939).
- [17] H. S. HARNED, R. A. ROBINSON, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 973 (1940).
- [18] S. WOLD, P. AHLBERG, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 618 (1970).
- [19] S. WOLD, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 2321 (1970).
- [20] C. T. BURRIS, K. J. LAIDLER, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1497 (1955).
- [21] H. S. GOLINKIN, W. G. LAIDLAW, J. B. HYNE, *Can. J. Chem.*, **44**, 2193 (1966).
- [22] "Regression Analysis", Time-Sharing System Manual, Information Systems, General Electric Company (1970).
- [23] W. H. DAVIS Jr., W. A. PRYOR, *J. Chem. Educ.*, **53**, 285 (1976).

ABSTRACT

Statistical Method Applied to 1st Order Reaction Kinetics. I — Application to the methanolysis of *tert*-butyl chloride. Simple and multiple regression analysis are applied to first order reaction kinetics. Two different types of magnitudes are analysed, namely,

- i) The rate constants and their standard deviations;
- ii) Several thermodynamic functions of activation and their standard deviations.

The developed statistical method was applied to the experimental kinetic results related to the solvolysis of *tert*-butyl chloride in methanol.