

Cinética Química

Leandro Martínez
Instituto de Química - UNICAMP
15 de Outubro de 2015

A velocidade de uma reação química é definida como a taxa de conversão de um de seus reagentes no tempo. Uma reação genérica, na forma



pode ter sua velocidade definida por

$$v = -\frac{d[A]}{dt}.$$

A forma funcional da velocidade da reação em função das concentrações dos reagentes é dependente do mecanismo de reação. Portanto, além da velocidade da reação ter importância em si, ela pode ser usada para o estudo do mecanismo reacional.

A ordem da reação é a potência da concentração da qual depende a velocidade. Por exemplo, uma reação com velocidade

$$v = k[A]$$

é de *primeira ordem*, porque o expoente da concentração do reagente é 1. Se a velocidade depender da concentração segundo

$$v = k[A]^2$$

esta é uma reação de *segunda ordem*.

Se uma reação unimolecular, como a do exemplo, for de primeira ordem e irreversível, a concentração do reagente varia no tempo de acordo com a equação diferencial

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

cuja solução é bastante simples, e é

$$[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$$

onde $[A]_0$ é a concentração inicial do reagente A.

Se uma reação for de segunda ordem, por outro lado, a equação diferencial correspondente é da forma

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

e a solução é hiperbólica,

$$[A](t) = \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0 t}$$

(verifique que esta equação satisfaz a equação diferencial acima). Portanto, quando uma cinética reacional é obtida, a determinação da melhor forma funcional que descreve a variação da concentração no tempo é parte do processo de descoberta da ordem da reação.

No nosso experimento, acompanharemos a variação da concentração de um dos reagentes em solução usando medidas de absorção de radiação visível. O reagente tem cor, portanto absorve radiação em comprimentos de onda visíveis, e pode-se medir a intensidade da cor em função do tempo usando espectroscopia de absorção.

A Lei de Beer-Lambert é a dependência mais simples que a absorção de radiação pode ter em função da concentração do reagente,

$$A = \varepsilon b[A]$$

onde A é a absorbância, ε é o coeficiente de extinção, e b o comprimento do caminho ótico. Ela é válida para concentrações não muito altas do soluto, porque em concentrações altas as interações entre solutos podem afetar o coeficiente de extinção e a dependência com a concentração pode se tornar complexa. Quando o ambiente molecular não muda com a concentração, como acontece em soluções diluídas, a dependência com a concentração é simples.

Quando a absorbância é proporcional à concentração, temos

$$A \propto [A]$$

e, portanto, no caso da reação de primeira ordem, absorbância variará com o tempo segundo o mesmo decaimento exponencial da concentração,

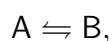
$$A(t) \propto e^{-kt}$$

ou, se a reação for de segunda ordem, temos

$$A(t) \propto \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0 t}$$

Desta forma, pelo estudo da variação temporal da absorbância, é possível verificar qual modelo reacional melhor descreve o experimento.

O estudo da dependência da velocidade da reação em relação à concentração de um único reagente pode ser complicado, no entanto, porque durante a reação as concentrações dos outros reagentes variam. Por exemplo, mesmo se a reação for unimolecular e de primeira ordem para todas as espécies, mas for reversível,



a taxa de conversão da espécie A já é mais complicada,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

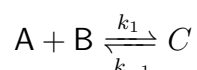
onde k_1 e k_2 são as constantes de velocidade das reações direta e inversa, respectivamente. Neste caso, a variação da concentração da espécie A depende da concentração de B, e as cinéticas reacionais já serão mais complicadas.

Para contornar esta dificuldade e obter, por partes, a dependência da velocidade da reação em relação a cada um dos reagentes, o *método das velocidades iniciais* pode ser utilizado. Neste método, experimentos independentes de cinética reacional são realizados nos quais todas as concentrações *iniciais* são mantidas constantes, exceto aquela do reagente de interesse. Por exemplo, poderiam ser feitas reações que se iniciam com diferentes concentrações do reagente A, mas sempre com concentrações iguais iniciais do reagente B.

A cinética reacional é obtida em cada um desses experimentos, e determina-se qual a *velocidade inicial* da reação. Isto é, a velocidade da reação no tempo zero, em que todas as concentrações são conhecidas, e diferem apenas na concentração de uma das espécies. Naturalmente, a determinação da velocidade no tempo zero deve ser feita por extrapolação para tempos curtos da velocidade da reação observada experimentalmente. Este pode ser um procedimento delicado se a reação tiver uma cinética complexa.

Estimadas as velocidades iniciais, o que se tem é um conjunto de velocidades determinadas em condições nas quais apenas a concentração de um dos reagentes varia, de acordo com o arranjo experimental. Estas velocidades *iniciais* são, então, graficadas em função da concentração deste reagente, e determina-se, assim, a ordem da reação em relação a esse reagente específico.

Por exemplo, se temos uma reação mais complexa, com mecanismo na forma



a velocidade da reação será

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C].$$

Neste caso, é interessante fazer reações que se iniciam com diferentes concentrações do reagente A, mas inicialmente com as mesmas concentrações das outras espécies e, em particular, na ausência do produto C. Nestas condições, as velocidades iniciais se resumem a

$$-\frac{d[A]}{dt}(t = 0) = k'[A]_0$$

onde $k' = k_1[B]_0$. Conhecendo a dependência da velocidade inicial com $[A]_0$, determina-se a ordem da reação em relação à concentração do reagente A. Ao mesmo tempo, determina-se a constante de velocidade aparente da reação, k' . No nosso experimento, a determinação da ordem de reação usando este método deve servir para corroborar a observação do melhor ajuste obtido, exponencial ou hiperbólico, das cinéticas reacionais, que foram usados para a determinação das velocidades iniciais.

As constantes de velocidade são os fatores que relacionam a velocidade das reações (a taxa temporal de variação da concentração de alguma espécie) com as concentrações das espécies

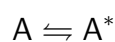
envolvidas. Essas constantes carregam todas as variáveis físico-químicas envolvidas na probabilidade de que uma molécula seja modificada pelo processo reacional. Em um caso simples, no qual a velocidade da reação é da forma $v = k[A]$, k pode ser interpretado como uma medida da probabilidade, no tempo, de que uma molécula do tipo A se transforme (deixe de ser A). Ou seja, se há N_A moléculas do tipo A em solução e a decomposição de cada molécula é independente de qualquer outra concentração, a taxa de decomposição de moléculas de A é simplesmente proporcional à probabilidade de que uma molécula de A se decomponha, por unidade de tempo, e a N_A . Todos os fatores que afetam essa proporcionalidade estão incorporados na constante de velocidade.

Em muitos casos, as constantes de velocidade podem ser representadas, com significado físico mais explícito, pela equação de Arrhenius,

$$k = C e^{-E_a/RT}$$

onde R é a constante dos gases, T a temperatura, e C e E_a parâmetros físico-químicos que discutiremos a seguir.

O parâmetro E_a é a conhecida “energia de ativação” da reação. Nada mais é do que a energia que a molécula precisa adquirir para ultrapassar barreiras energéticas envolvidas na sua transformação. A constante de velocidade depende da inversa da exponencial dessa energia, ponderada pela temperatura, porque essa expressão é proporcional à probabilidade de que uma molécula qualquer adquira a energia E_a . Este é um resultado fundamental da termodinâmica estatística que, por outro lado, pode ser deduzido de conceitos simples de termodinâmica clássica. Seja a reação hipotética



onde chamamos o produto de A^* para indicar que pode ser qualquer espécie em solução, inclusive uma espécie instável, como um estado de transição. Sabemos que, em um sistema em equilíbrio, a relação das concentrações de A e A^* será constante, dada pela constante de equilíbrio,

$$K^* = \frac{[A^*]}{[A]}.$$

Esta constante de equilíbrio se relaciona com a energia livre da reação por

$$\Delta G = -RT \ln K^*$$

de onde decorre que a concentração relativa das espécies é

$$\frac{[A^*]}{[A]} = e^{-\Delta G/RT}$$

Naturalmente, a concentração de cada espécie é proporcional à probabilidade de encontrar uma molécula dessa espécie na solução. Ou seja, a probabilidade relativa de encontrar a

espécie A^* depende da exponencial da diferença de energia livre entre A e A^* . Se chamamos A de “reagente”, e A^* de “estado de transição”, temos que a probabilidade de uma molécula ser encontrada no “estado de transição” é proporcional à exponencial da diferença de energia livre entre o reagente e esse estado. A esta diferença de energia livre chamamos “energia livre de ativação”. Este argumento justifica o termo exponencial da Equação de Arrhenius. A única diferença é que na equação de Arrhenius temos uma “energia”, enquanto que na constante de equilíbrio temos uma “energia livre”. A diferença se explica facilmente: Como $G = H - TS$, a energia livre tem uma componente energética - entálpica, e uma componente entrópica. Decompondo ΔG na equação acima, temos

$$\frac{[A^*]}{[A]} = e^{-\Delta H/RT} e^{\Delta S/R}.$$

A dependência com a temperatura está, portanto, apenas no fator entálpico. A este fator entálpico chamamos “entalpia de ativação”, ou simplesmente energia de ativação, se não nos preocuparmos com as sutilezas que podem estar envolvidas na ativação da reação ter ou não associadas variações de pressão e volume (já que $H = U + PV$). A dependência entrópica da probabilidade relativa das duas espécies, $e^{\Delta S/R}$ estará, na equação de Arrhenius, incorporada no termo pré-exponencial C , que não é diretamente dependente da temperatura.

Desta forma, a principal dependência com a temperatura da constante de velocidade está associada ao efeito direto que a temperatura tem na probabilidade de que o reagente adquira a energia necessária para escalar o estado de transição. Esta observação permite, portanto, a determinação da energia livre de ativação, pelo estudo da variação da constante de velocidade com a temperatura. Nisto consiste a segunda parte da análise dos dados do nosso experimento. Ou seja, sabemos que

$$\ln k(T) = \ln C - \frac{E_a}{RT}$$

ou seja, que a representação do logaritmo da constante de velocidade como função do inverso da temperatura nos dá, como coeficiente angular, a energia de ativação. Lembre-se, no entanto, que há aproximações envolvidas, em particular, que a própria energia de ativação, E_a , ou todos os fatores entrópicos envolvidos na reação, embutidos na constante C não são, eles mesmos, dependentes da temperatura.

Por fim, a energia de ativação e, portanto, a velocidade da reação, é totalmente dependente do *mecanismo* reacional. Se as condições do meio são tais que permitem ao sistema percorrer diferentes caminhos reacionais de maior probabilidade, a velocidade da reação aumentará. Nisto consiste a catálise.

Fontes:

Este texto é um texto original, que pode ser encontrado em versões eventualmente corrigidas e atualizadas no site

<http://leandro.iqm.unicamp.br/leandro/shtml/didatico.shtml>

Naturalmente, textos de físico-química clássicos são as fontes originais de consulta dos conteúdos nos quais este texto se baseia. Em particular, as referências abaixo.

1. P. W. Atkins, Physical Chemistry, 5th Ed. Oxford University Press, Oxford, 1994.
2. R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross, Physical Chemistry, 2nd Ed. Oxford University Press, Oxford, 2000.