

Cinética Química - Lei de velocidade e mecanismos

Hana Gabriela



1 Introdução

Sabemos que as reações químicas podem ser "rápidas" ou "lentas". Basta comparar as reações que ocorrem quando colocamos "mentos em coca-cola", uma reação vigorosa, com a reação de interconversão entre carvão e diamante, que dura milhares de anos.

A teoria da Cinética Química nos introduz o conceito de **Lei de velocidade**. A lei de velocidade relaciona a concentração das espécies com o quanto de determinada espécie é consumida/produzida em um instante de tempo. A lei de velocidade pode ser determinada experimentalmente, e então, podemos sugerir mecanismos, considerando que cada etapa seja "elementar".

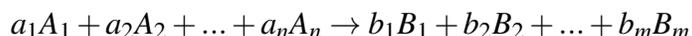
Neste capítulo, saberemos como chegar a leis de velocidades a partir de um mecanismo proposto para as reações.

Alerta!

Sugere-se um conhecimento prévio de cinética química, como o apresentado em [Cinética Química](#).

2 A lei de velocidade

Genericamente, uma reação com n reagentes, A , m produtos, B , e p catalisadores, C , pode ser representada da seguinte maneira:



A lei de velocidade é dada por:

$$v = k \cdot [A_1]^x \cdot \dots \cdot [A_n]^y \cdot [B_1]^z \cdot \dots \cdot [B_m]^w \cdot [C_1]^s \cdot \dots \cdot [C_p]^t$$

Ou seja, na lei de velocidade, a velocidade pode estar relacionada a concentração de reagentes, produtos e catalisadores, mas não com concentrações de intermediários como veremos adiante.

Além disso, os expoentes de cada concentração **não** é o coeficiente estequiométrico das reações. Os expoentes, ou *ordens de reação*, relativos a cada espécie são determinados *experimentalmente*.

Já, as constantes de velocidade k variam com a temperatura, seguindo a *lei de Arrhenius*.

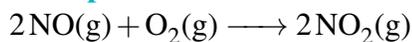
De uma maneira simplificada, seja a reação: $aA + bB \rightarrow \text{produtos}$. A lei de velocidade é dada por $v = k[A]^x \cdot [B]^y$, donde x e y são as ordens de reação relativas às espécies A e B.

3 Os mecanismos de reação

3.1 Mecanismos de reações elementares

As reações cujos mecanismos têm apenas uma etapa são ditas elementares. Para uma etapa elementar, a lei de velocidade é dada pela constante e o produto das concentrações elevadas a ordem de reações. Nesse caso, a ordem de reação é o próprio coeficiente estequiométrico.

Exemplo



A lei de velocidade deve ser:

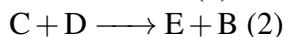
$$v = [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

3.2 Mecanismos de reações não-elementares

Reações com mais de uma etapa são ditas *não elementares*. Nesses processos, a etapa determinante da velocidade é a **etapa lenta**.

É agora que devemos prestar atenção nos intermediários da reação. Mas primeiro, devemos saber como classificar as espécies em uma reação.

Considere o seguinte mecanismo de reação:



Como podemos classificar as espécies entre "reagentes", "produtos", "catalisadores" e "intermediários".

1. As espécies "A" e "D" nunca aparecem no lado direito da reação, por isso, devem ser *reagentes*.
2. A espécie "B" é consumida na primeira etapa, mas é restaurada na última etapa, por isso, é um *catalisador*.
3. A espécie "E" é apenas produzida, logo, é um produto.

4. A espécie "C" é produzida na primeira etapa e consumida logo depois na segunda etapa, sendo uma espécie que existe apenas no "intermedio" de uma reação. C é uma espécie intermediária.

Observação

Catalisadores são espécies que agilizam reações ao favorecer um novo meio reacional de menor energia de ativação.

Uma pegadinha muito comum é dizer que catalisadores "aumentam" o rendimento de uma reação, mas isso não é verdade!

Isso porque o rendimento está atrelado ao "quociente reacional" e este relacionado ao "equilíbrio" da reação, dentre outros aspectos "*não ideais*", enquanto os catalisadores influenciam apenas a cinética da reação.

Se quiséssemos a lei de velocidade para a reação global do mecanismo mostrado, como faríamos? Bom, como a etapa determinante da velocidade é a etapa lenta, teremos duas hipóteses: (i) a primeira etapa é a lenta ou (ii) a segunda etapa é a lenta.

1. Se a primeira etapa for a lenta, a lei de velocidade da reação (1) é $v=k[A][B]$. A e B são reagente e catalisador, respectivamente, então, como estas espécies são *permitidas* em leis de velocidades, essa é a lei de velocidade da reação global.
2. Se a segunda etapa for a lenta, de forma que sua lei de velocidade seja $v=k[C][D]$, temos um problema: há concentração de intermediário na lei de velocidade!

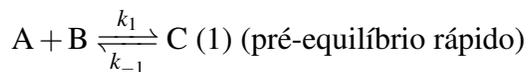
Isso é resolvido a partir de dois métodos: a aproximação de pré-equilíbrio ou a aproximação do estado estacionário.

Perceba!

Se a primeira etapa do mecanismo for lenta, então, sua lei de velocidade corresponde a lei de velocidade da reação global. Isso ocorre porque não é possível haver intermediários na primeira etapa.

4 Pré-equilíbrio rápido

Para utilizar o pré-equilíbrio, o mecanismo deve haver uma reação reversível antes da etapa lenta, assim, se nosso mecanismo fosse descrito como:



A lei de velocidade é dada pela expressão:

$$v = k_2[C][D] \quad (1)$$

Em que devemos retirar esse [C].

Do equilíbrio rápido:

$$k_1[A][B] = k_{-1}[C] \quad (2)$$

Lembre-se da definição (cinética) de equilíbrio: a velocidade das reações diretas e inversas são iguais!

$$\Rightarrow [C] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [A][B] \quad (3)$$

Voilà!¹. Conseguimos uma expressão para o intermediário a partir de um reagente e de um catalisador.

Substituindo 3 em 1:

$$v = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [A][B][D] \quad (4)$$

Note que, em 4, há 3 constantes escritas, as quais juntas também são constantes! Então, podemos escrever como em 5, donde k_r é a constante da reação global.

$$v = k_r \cdot [A][B][D] \quad (5)$$

5 Aproximação do estado estacionário

A aproximação do estado estacionário se baseia na seguinte ideia: as espécies intermediárias têm velocidade de produção nula. Ou seja:

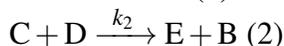
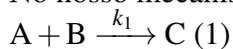
$$-\frac{d[C]}{dt} = 0$$

Para racionalizar isso, lembre que os intermediários *só existem no meio das reações*, assim, é como se tão pronto eles são formados já são consumidos e sua concentração tende a zero.

¹Francês: Aí está!

Não é necessário saber qual é a etapa lenta para utilizar a aproximação de estado estacionário. Mas lembre-se que a lei de velocidade deve estar em função da concentração de reagentes, produtos e catalisadores.

No nosso mecanismo:



A velocidade de produção de E deve ser:

$$v = k_2[C][D] \quad (6)$$

Para retirar a concentração de C da lei de velocidade, utilizamos a aproximação do estado estacionário. Devemos escrever todas as taxas de variação de C que há no mecanismo e igualar a zero. Convenciona-se a produção com um sinal positivo e o consumo com um sinal negativo, assim:

Na primeira etapa há produção de C, então, a variação é: $+k_1[A][B]$;

e, a segunda etapa há consumo de C, então, a variação é: $-k_2[C][D]$.

Agora, podemos escrever a expressão do estado estacionário (7).

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C][D] = 0 \quad (7)$$

$$\Rightarrow \frac{k_1[A][B]}{k_2[D]} = [C] \quad (8)$$

Substituindo (8) em (6), obteremos a lei de velocidade do nosso mecanismo.

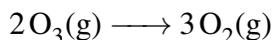
$$\Rightarrow v = k_2 \cdot \frac{k_1[A][B]}{k_2[D]} \cdot [D] \quad (9)$$

$$\Rightarrow v = k_1[A][B] \quad (10)$$

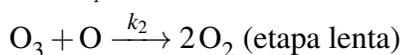
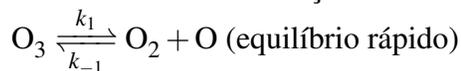
Assim, foi possível encontrar a lei de velocidade de duas maneiras! Pela aproximação do pré-equilíbrio e pela aproximação do estado estacionário.

6 Um exemplo não-genérico

O ozônio é um alótropo de oxigênio muito importante para a manutenção da vida na Terra. Já que a camada de ozônio absorve grande parte da radiação ultravioleta proveniente do Sol. A reação de interconversão de Ozônio e Oxigênio é dada por:



O mecanismo dessa reação é não-elementar e dado por:



Qual a velocidade de consumo de ozônio?

Solução

Utilizando Aproximação do equilíbrio rápido

A etapa lenta é determinante da velocidade, de forma que a velocidade da reação é:

$$v = k_2[\text{O}_3][\text{O}] \quad (11)$$

O átomo de oxigênio é intermediário nessa reação, portanto, devemos "retirá-lo" da nossa lei de velocidade. A partir do equilíbrio rápido:

$$k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}] \quad (12)$$

$$\Rightarrow [\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]} \quad (13)$$

Agora, podemos substituir (13) em (11).

$$v = k_2[\text{O}_3] \cdot \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]} \quad (14)$$

Note que, ainda não terminamos nosso trabalho! Acabamos de encontrar a velocidade da reação, mas queremos a velocidade de consumo do ozônio. Essas taxas são relacionadas pelos coeficientes estequiométricos.

$$v = \frac{v_{\text{O}_3}}{3}$$

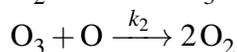
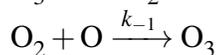
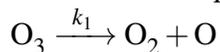
$$\Rightarrow v_{\text{O}_3} = 3 \cdot \frac{k_2 k_1 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2]}$$

$$\boxed{v_{\text{O}_3} = 3 \cdot k_r \cdot \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}} \quad (15)$$

Utilizando Aproximação do estado estacionário

Nosso primeiro passo é escrever a velocidade de consumo do ozônio.

Dica: Podemos pensar nesse mecanismo de outra maneira.



A velocidade do consumo de ozônio, é, então:

$$v_{\text{O}_3} = -k_1[\text{O}_3] + k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3][\text{O}] \quad (16)$$

Devemos "suprimir" o intermediário átomo de oxigênio, então:

$$-\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3][\text{O}] = 0 \quad (17)$$

$$\Rightarrow [\text{O}](k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]) = k_1[\text{O}_3]$$

$$\Rightarrow [\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \quad (18)$$

Assim, podemos substituir (18) em (16).²

$$v_{\text{O}_3} = -k_1[\text{O}_3] + k_{-1}[\text{O}_2] \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} - k_2[\text{O}_3] \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \quad (19)$$

$$v_{\text{O}_3} = k_1[\text{O}_3] \cdot \left(\frac{k_{-1}[\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow v_{\text{O}_3} = k_1[\text{O}_3] \cdot \left(\frac{k_{-1}[\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \right)$$

$$\Rightarrow v_{\text{O}_3} = k_1[\text{O}_3] \cdot \left(\frac{-2k_2[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \right)$$

$$\Rightarrow v_{\text{O}_3} = \frac{-2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \quad (20)$$

²Sim, é muito para escrever ;D

Comparando com a resposta a partir do método de pré-equilíbrio rápido (15), parece haver algo errado. Mas, note que, na aproximação do estado estacionário não levamos em conta, até agora, a agilidade das etapas elementares.

Lembrete-se: constantes de velocidade maiores significam reações mais rápidas!

Assim, se sabemos que a etapa (2) é a lenta, então, podemos analisar $k_2[\text{O}_3] \ll k_{-1}[\text{O}_2]$. Ou seja, $k_2[\text{O}_3]$ é desprezível em relação a $k_{-1}[\text{O}_2]$. Daí:

$$v_{\text{O}_3} = \frac{-2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2]}$$

$$\boxed{v_{\text{O}_3} = -2k_r \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}} \quad (21)$$

Temos uma resposta semelhante àquela encontrada pelo pré-equilíbrio. A diferença é que agora há um sinal negativo para indicar o *consumo* de ozônio.

7 O fim

Ao fim deste capítulo, temos duas ferramentas poderosas para determinar a lei de velocidade de uma reação a partir do seu mecanismo.

E aprendemos a não cair em uma das pegadinhas de química de Ensino Médio: "A lei de velocidade da reação global é a lei de velocidade da etapa lenta". Como vimos, a etapa lenta determina a lei de velocidade, mas ainda temos que aplicar ferramentas matemáticas para retirar os intermediários de reação da expressão.

Com isso, fica um ponto para reflexão: Por quê a concentração de intermediários não pode está na lei de velocidade?