

Química-Física I

Aula 33-37

- Cinética Química



18. Cinética Química

18.1 O âmbito da Cinética Química

A Termodinâmica, anteriormente abordada, permite prever se uma reacção química é, ou não, espontânea e qual o seu rendimento máximo. No entanto, nada nos diz sobre a velocidade a que a reacção ocorre. O ramo da Química-Física que se ocupa do estudo da velocidade das reacções químicas e do modo como ela depende de factores como a concentração, a pressão e a temperatura, é a Cinética Química. O estudo cinético complementa, assim, o estudo termodinâmico de uma reacção química e a informação dele recolhida pode ter um grande interesse prático. Não basta, por exemplo, uma reacção ser espontânea e ter uma elevada constante de equilíbrio para que seja viável aplicá-la na produção de uma dada substância. É também necessário que a reacção ocorra com uma velocidade aceitável. Tomemos como exemplo a reacção do hidrogénio com o oxigénio para dar água no estado gasoso:



Como vimos, a tendência para que a reacção ocorra espontaneamente, e o seu grau de deslocamento para os produtos uma vez atingido o equilíbrio, podem ser avaliados com base nos respetivos valores de $\Delta_r G_m$ e $\Delta_r G_m^\circ$.

Tipicamente, à pressão $p = 1 \text{ atm}$ (101325 Pa), a $T = 298.15 \text{ K}$ e para 100% de humidade, as frações molares hidrogénio (x_{H_2}), oxigénio (x_{O_2}) e água ($x_{\text{H}_2\text{O}}$) no ar atmosférico, são, respetivamente:

- $x_{\text{H}_2} = 4.98 \times 10^{-7}$
- $x_{\text{O}_2} = 0.209$
- $x_{\text{H}_2\text{O}} = 3.13 \times 10^{-2}$

Admitindo que os gases se comportam como perfeitos pode escrever-se que:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}} / p^\circ)}{(p_{\text{H}_2} / p^\circ)(p_{\text{O}_2} / p^\circ)^{1/2}} \quad (18.2)$$

onde p_{H_2} , p_{O_2} e $p_{\text{H}_2\text{O}}$ representam as correspondentes pressões parciais, p° é a pressão padrão.

Uma vez que a pressão parcial de qualquer dos gases i , está relacionada com a pressão total (neste caso a pressão atmosférica) através de $p_i = x_i p$ a equação (18.2) pode ser reescrita de acordo com:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \frac{(x_{\text{H}_2\text{O}} p / p^\circ)}{(x_{\text{H}_2} p / p^\circ)(x_{\text{O}_2} p / p^\circ)^{1/2}} \\ &= \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2} x_{\text{O}_2}^{1/2}} \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^{1/2}\end{aligned}\quad (18.3)$$

Atendendo aos valores de x_i atrás indicados, e ainda a que $p = 101325 \text{ Pa}$, $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ (1 bar), $T = 298.15 \text{ K}$, $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $\Delta_r G_m^\circ = -228.572 \text{ kJ mol}^{-1}$, obtém-se:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= -228.572 + 0.001 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln \left[\frac{3.13 \times 10^{-2}}{4.98 \times 10^{-7} \times (0.209)^{1/2}} \left(\frac{10^5}{101325} \right)^{1/2} \right] \\ &= -228.572 + 31.251 \\ &= -197.3 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Conclui-se, assim, que **a reação tem uma enorme tendência para ocorrer espontaneamente** em condições normais de pressão e temperatura, uma vez que $\Delta_r G_m \ll 0$. **No entanto, nessas condições ela não ocorre.**

A Termodinâmica prevê, também, que, se a reação ocorresse, seria essencialmente completa, dado que no equilíbrio estaria extraordinariamente deslocada para os produtos. De facto, no equilíbrio:

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K \quad (18.4)$$

onde K representa a constante de equilíbrio.

Tendo em conta que $\Delta_r G_m^\circ = -228.572 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$, $R = 8.314 \text{ J K}^{-1}$, obtém-se da equação (18.3):

$$\begin{aligned} K &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{-228.572 \times 10^3}{8.314 \times 298.15}\right) \\ &= 1.1 \times 10^{40} \end{aligned}$$

Sendo K dada por:

$$K = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2} x_{\text{O}_2}^{1/2}} \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^{1/2} \quad (18.5)$$

e, atendendo a que $p^\circ \sim p$, este resultado mostra que **no equilíbrio** $x_{\text{H}_2\text{O}} / x_{\text{H}_2} x_{\text{O}_2}^{1/2} \sim 1.1 \times 10^{40}$, donde se conclui que **a reação é completa. Porém, conforme atrás indicado o H_2 e o O_2 atmosféricos não reagem entre si a 298.15 K.**

Embora não seja possível determinar a velocidade da reação (18.1) a 298.15 K, ela ocorre com velocidades mensuráveis a temperaturas bastante mais altas. A partir do estudo da variação dessas velocidades com a temperatura é possível estimar que o tempo necessário para que a concentração de hidrogénio (o reagente limitante, isto é o que está em menor quantidade) se reduza a metade, o chamado tempo de semi-transformação ($t_{1/2}$) é 10^{25} anos.

Conclui-se assim que a constatação, no domínio da Termodinâmica, de que uma reação tem uma enorme tendência para ocorrer espontaneamente, e de que no equilíbrio estará totalmente deslocada para os produtos (é completa), não garante que será observada na prática. De facto apesar da tendência ser elevada, a reação pode ser tão lenta que, para todos os efeitos, não ocorre.

Estudos cinéticos de reações químicas são pois complementares dos estudos termodinâmicos e permitem, essencialmente:

- Caracterizar as velocidades de consumo de reagentes e de formação de produtos e, por essa via, a velocidade a que uma reação se aproxima do equilíbrio.
- Analisar a influência de condições experimentais como, temperatura, pressão, força iónica ou natureza do meio (e.g. gás, solução, tipo de solvente) na velocidade das reações.
- Identificar os vários passos elementares envolvidos numa dada reação, ou seja, o mecanismo da reação.

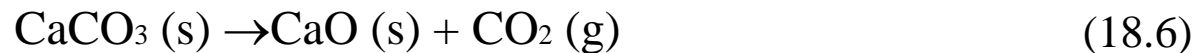
As condições experimentais podem ter uma influência drástica nas velocidades de reações. Por exemplo, no caso da reação (18.1), se a mistura $\text{H}_2 + \text{O}_2$ for posta em contacto com uma chama ou uma faísca, o tempo de semi-transformação passa de $t_{1/2} \sim 10^{25}$ anos ~para $t_{1/2} < 10^{-6}$ s, o que representa um aumento da velocidade da reacção da ordem de 10^{38} vezes.

Pode estimar-se aproximadamente o limite de tempo mínimo para a ocorrência de uma reacção química recorrendo ao modelo do átomo de Bohr. Uma reacção química implica a quebra e/ou formação de ligações entre os átomos que constituem as moléculas reagentes. Essas ligações são asseguradas por electrões e, conseqüentemente, a ocorrência de uma reacção química implica sempre uma troca, ou uma redistribuição, de electrões entre átomos. A velocidade de um electrão descrevendo uma órbita de Bohr é aproximadamente 10^{18} pm s^{-1} . Por outro lado, o comprimento de uma ligação química é da ordem de 100 a 300 pm. Esta distância é percorrida por um electrão em cerca de 10^{-16} s. Assim, 10^{-16} s ou 0.1 fs (femtosegundo) é aproximadamente o limite de tempo mínimo para ocorrência de uma reacção química.

18.2 Técnicas experimentais

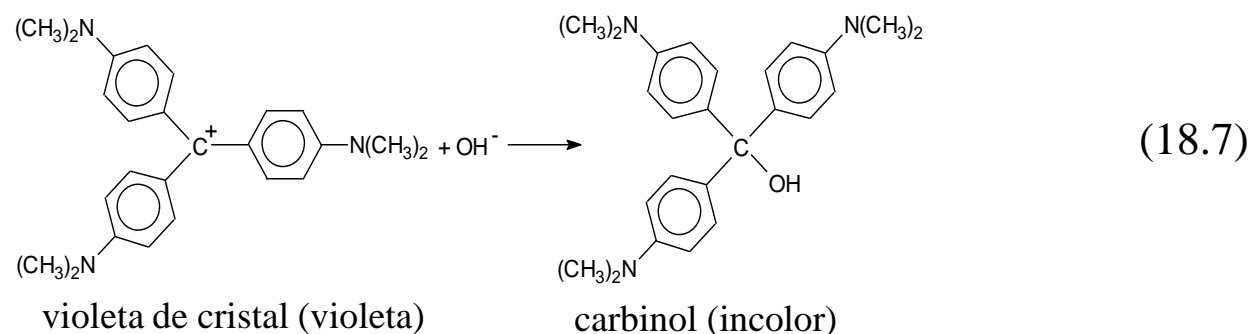
As reacções químicas ocorrem na fase gasosa, em solução, no estado sólido, nas interfases gás-líquido ou gás-sólido, etc. Para além disso, as suas velocidades podem ser extraordinariamente diferentes. Assim, os métodos experimentais utilizados para estudar a velocidade de uma reacção dependem do tipo de substâncias nela envolvidas e da velocidade com que a reacção ocorre num dado conjunto de condições experimentais.

O desenrolar de uma reacção num recipiente fechado, pode conduzir a uma variação progressiva da pressão do sistema. Um exemplo de uma reacção deste tipo é a decomposição térmica do carbonato de cálcio, que gera dióxido de carbono gasoso:



Neste caso a evolução da reacção ao longo do tempo pode ser analisada medindo a pressão do sistema em função do tempo. Note-se, porém, que este método não é específico, pois todas as espécies gasosas envolvidas na reacção (reagentes ou produtos) contribuem para a variação de pressão observada.

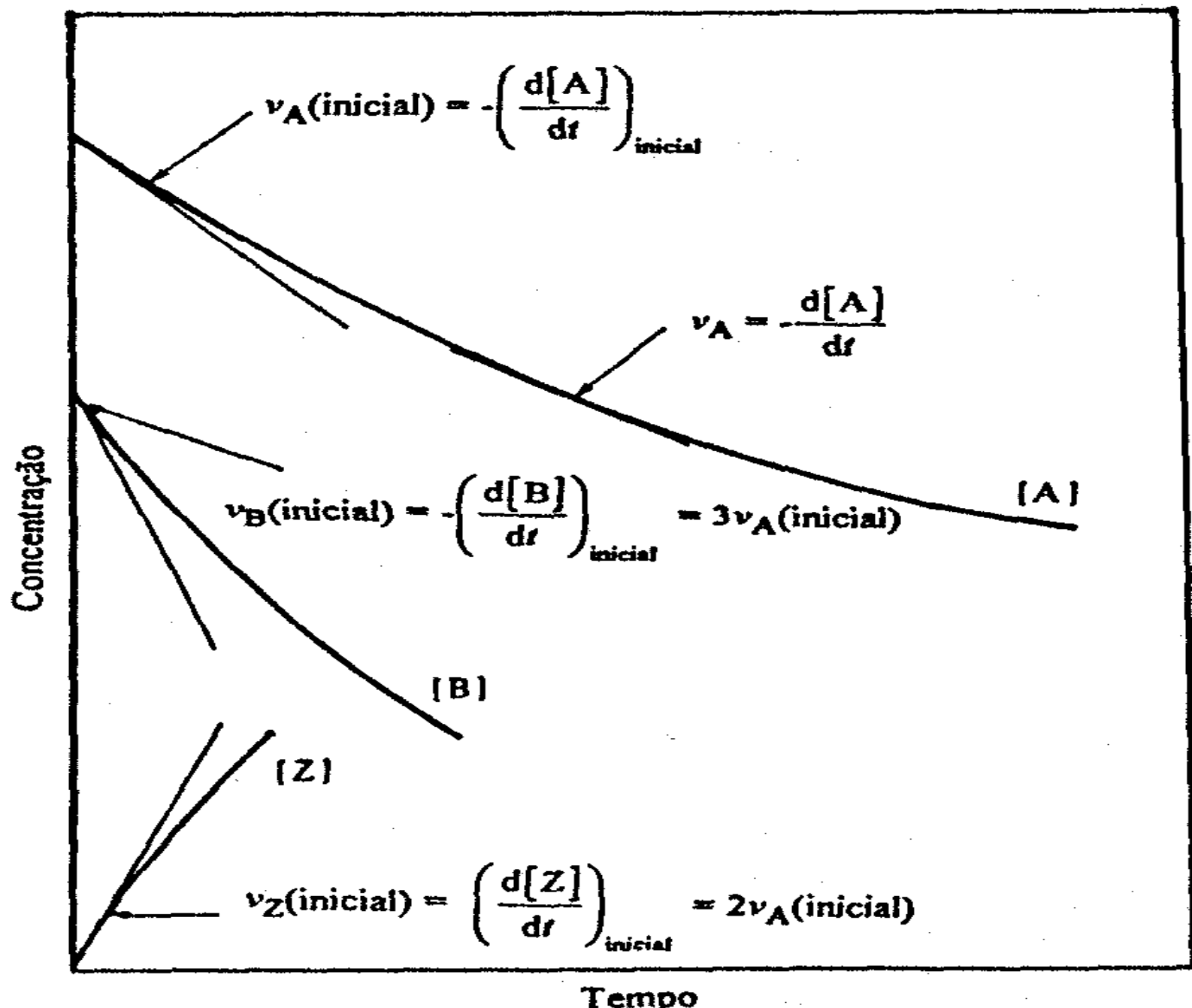
Uma técnica bastante versátil e, por isso, muito utilizada para estudar as velocidades de reacções, é a espectrofotometria. Se um (e só um!) dos componentes da mistura reaccional absorver radiação numa dada zona do espectro electromagnético, o desaparecimento ou aparecimento desse componente pode ser seguido por um método espectrofotométrico. A rapidez com que intensidade de absorção varia ao longo do tempo, à medida que o composto vai sendo consumido ou produzido, é uma medida da velocidade da reacção. Um exemplo de uma reacção adequada a um estudo cinético por espectrofotometria é a hidrólise básica do violeta de cristal:



O violeta de cristal é corado, apresentando uma banda de absorção no visível com o máximo a 590 nm. Pelo contrário, tanto o ião hidróxilo como o carbinol são incolores.

Assim, em condições de validade da lei de Lambert-Beer a absorvância da solução é proporcional à concentração de violeta de cristal e a velocidade de desaparecimento deste pode ser medida por espectrofotometria.

Outros métodos de seguir a evolução de composição de uma mistura reaccional são, por exemplo, a titulação, a cromatografia gas-líquido, a espectrometria de massa, a ressonância magnética nuclear, etc.



18.3 Conceitos básicos

Os principais passos de um estudo cinético são:

- Determinação da estequiometria da reação e identificação das reações secundárias que podem ocorrer concomitantemente.
- Estudo do modo como a composição dos reagentes e produtos variam no tempo uma vez iniciada a reação.
- Estudo da influência de condições experimentais (temperatura, pressão, força iônica, pH, etc.) na velocidade da reação.

A determinação da estequiometria e a identificação de reações secundárias envolve essencialmente um trabalho minucioso de análise química. A caracterização da velocidade de uma reação baseia-se no estudo do modo como a composição dos reagentes e produtos variam no tempo. Implica, também, a definição quantitativa de velocidade de reação. Uma vez introduzida essa definição é possível estudar o modo como a velocidade de reação é influenciada por diferentes condições experimentais. Na maior parte dos casos a temperatura é o fator mais importante, e aquele que será aqui focado.

18.3.1 Velocidade de reação

A velocidade de uma reação química pode exprimir-se de varias formas. Consideremos a reação hipotética:



Admitamos que o volume do sistema se mantém constante durante o processo, e que as concentrações de A, B e C variam ao longo do tempo conforme indicado na Figura 33.1. A **velocidade de consumo de A**, v_A , num dado instante t , é definida como:

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad (18.9)$$

sendo $d[A]/dt$ o declive da tangente à curva que traduz a variação da concentração de A ao longo do tempo, no instante t .

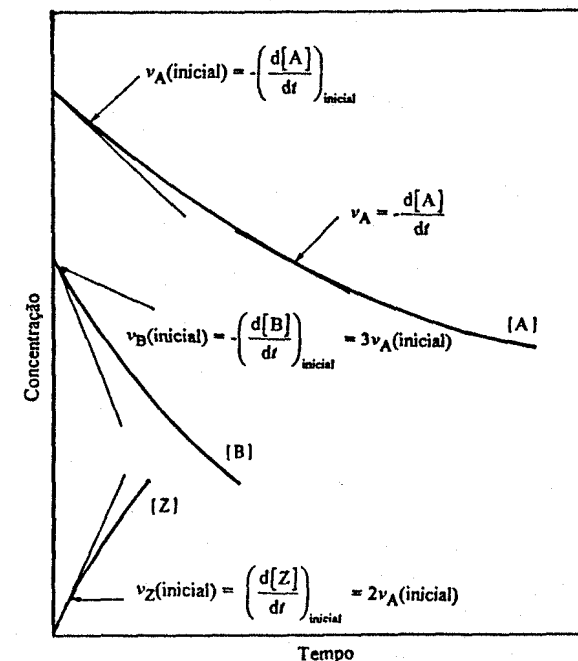


Figura 33.1. Variação das concentrações de A, B e Z com o tempo, para a reacção (18.5).

Um caso particular importante desta definição, é a *velocidade inicial* de consumo de A, que é dada pela tangente à curva anterior quando $t = 0$. Note-se que o sinal “-” é introduzido na equação (18.9) para garantir que a velocidade de reacção é sempre um número positivo (conforme mostra a Figura 33.1 a derivada $d[A]/dt$ é negativa).

Por outro lado, a **velocidade de formação de Z**, v_Z , é definida por:

$$v_Z = \frac{d[Z]}{dt} \quad (18.10)$$

Numa dada reacção, as velocidades de consumo de reagentes e de formação de produtos podem apresentar valores numéricos diferentes. Por exemplo, no caso da reacção (18.8) por cada mole de A que reage formam-se duas moles de Z. Assim, a velocidade de formação de Z é o dobro da velocidade de consumo de A. Pela mesma razão a velocidade de consumo de B é o triplo da velocidade de consumo de A. As velocidades de consumo ou formação dependem, pois, da estequiometria da reacção e no caso da reacção (18.8) tem-se que:

$$v_A = \frac{1}{3}v_B = \frac{1}{2}v_Z \quad (18.11)$$

Pode, no entanto, definir-se uma **velocidade de reacção**, v , que é idêntica para reagentes e produtos através da equação:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (18.12)$$

onde ν_i representa o coeficiente estequiométrico que afeta o reagente ou produto i e C_i a respetiva concentração. Note-se que a equação (18.11) está consistente com o requisito de que a velocidade de reacção é sempre um número positivo, pois por definição ν_i é negativo para reagentes e positivo para produtos.

18.3.2 Equações de velocidades empíricas

A velocidade de uma reacção determinada experimentalmente é, muitas vezes, proporcional às concentrações dos reagentes levantadas a uma dada potência. Por exemplo, no caso de dois reagentes A e B pode observar-se que:

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad (18.13)$$

Equações empíricas como a anterior denominam-se equações de velocidade, ou equações cinéticas. Quando a velocidade de uma reacção pode ser expressa por uma equação como a (18.13), a velocidade de consumo de A, v_A , é dada por:

$$v_A = k_A [A]^\alpha[B]^\beta \quad (18.14)$$

Uma vez que os expoentes em (18.13) e (18.14) são idênticos, as constantes de proporcionalidade k e k_A devem estar relacionadas do mesmo modo que v se relaciona com v_A . Assim, por exemplo, no caso da reacção (18.8):

$$k_A = \frac{1}{3}k_B = \frac{1}{2}k_Z \quad (18.15)$$

18.3.3 Ordem de reacção

O expoente α das equações (18.13) ou (18.14) denomina-se ordem da reacção em relação à espécie A. Identicamente o expoente β denomina-se ordem da reacção em relação à espécie B. Estas ordens são conhecidas por **ordens parciais** da reacção. A soma das ordens parciais $\alpha+\beta+\dots$ chama-se **ordem global** da reacção e representa-se pelo símbolo n .

Há reacções cuja velocidade é independente das concentrações de reagentes e produtos. Por exemplo, a decomposição de PH_3 numa superfície de tungsténio a pressão e temperatura elevadas, obedece à seguinte equação de velocidade:

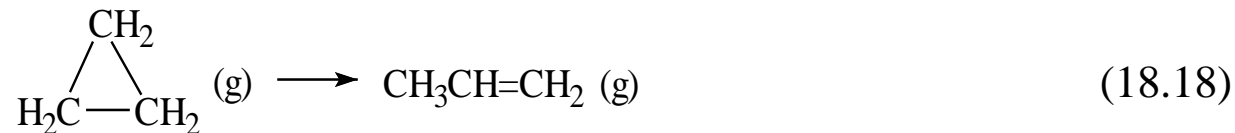
$$v = k \quad (18.16)$$

As reacções deste tipo dizem-se de **ordem zero** e verificam-se sobretudo em sistemas heterogéneos.

Quando a velocidade é proporcional à concentração de um único reagente e o expoente é unitário, diz-se que a reacção é de **primeira ordem**:

$$v = k[A] \quad (18.17)$$

Um exemplo de uma reacção de primeira ordem é a conversão de ciclopropano em propileno:



cuja velocidade é proporcional à concentração de ciclopropano.

Uma reacção de **segunda ordem**, é aquela cuja velocidade é proporcional ao quadrado da concentração de um reagente:

$$v = k[A]^2 \quad (18.19)$$

ou ao produto da concentração de dois reagentes:

$$v = k[A][B] \quad (18.20)$$

Neste último caso, as ordens parciais são ambas unitárias e a ordem global é 2. A reacção:



é de segunda ordem nos dois sentidos. Se estudarmos a reacção directa, removendo continuamente o produto HI de modo a impedir a reacção inversa, a velocidade da reacção vem dada por:

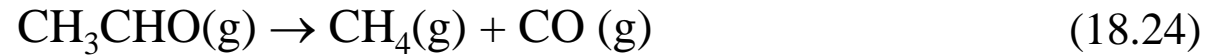
$$v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] \quad (18.22)$$

Em contrapartida, a velocidade da reacção inversa é:

$$v_{-1} = k_{-1}[\text{HI}]^2 \quad (18.23)$$

Tanto no caso da equação (18.22), como no da equação (18.23) a ordem global é 2.

É também frequente encontrar reacções de ordem fraccionária. Por exemplo, a decomposição do acetaldeído é de ordem 3/2:



$$v = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (18.25)$$

Há ainda reacções para as quais não é possível definir uma ordem. Um exemplo é a reacção:



$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]} \quad (18.27)$$

que é de ordem 1 em relação ao H_2 e de ordem indefinida em relação a Br_2 e HBr . Um outro exemplo é a reacção de um enzima (E) com um substrato (S), descrita pela equação de Michaelis-Menten:

$$v = \frac{k[\text{E}][\text{S}]}{[\text{S}] + K_M} \quad (18.28)$$

Convém reter da discussão anterior que **as ordens parciais e globais da reacção são quantidades puramente experimentais**, que dependem exclusivamente da forma como a velocidade se relaciona com a concentração. **Nunca se deve tentar deduzir a ordem de uma reacção a partir da sua estequiometria**, pois não estão necessariamente relacionadas. Como se viu, há reacções de ordem fraccionária e reacções às quais é impossível atribuir uma ordem.

18.3.4 Constante de Velocidade

As constantes k ou k_A das equações (18.13) ou (18.14) chamam-se constantes de velocidade. As respectivas unidades dependem da ordem da reacção. Consideremos, por exemplo uma reacção de primeira ordem, cuja velocidade obedece, como vimos, à equação:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A] \quad (18.29)$$

As unidades de k_A podem ser encontradas atendendo a que:

$$k_A = -\frac{d[A]}{[A]dt} \quad (18.30)$$

Assim, tendo em conta que as unidades de $[A]$ são mol dm^{-3} e que t é dado em s, pode concluir-se da equação (18.30) que, para uma reacção de 1ª ordem as unidades da constante de velocidade são:

$$k_A \equiv \frac{\text{mol dm}^{-3}}{\text{mol dm}^{-3}\text{s}} = \text{s}^{-1}$$

Do mesmo modo, para uma reacção de segunda ordem em que:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A]^2 \Rightarrow k_A = -\frac{d[A]}{[A]^2dt} \quad (18.31)$$

$$k_A \equiv \frac{\text{mol dm}^{-3}}{(\text{mol dm}^{-3})^2 \text{s}} = \text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$$

As unidades da constante de velocidade para reacções de qualquer outra ordem podem ser determinadas de forma idêntica.

18.3.5 Reacções elementares, reacções compostas e reacções em cadeia

Uma **reacção elementar** é uma reacção que ocorre num só passo, sem que se detecte experimentalmente qualquer intermediário. Convém, no entanto, ter em conta, que é frequente, com o avanço das técnicas experimentais, detectarem-se intermediários que se julgavam inexistentes e verificar-se que uma reacção supostamente elementar ocorre em mais do que um passo. Por exemplo, a reacção:

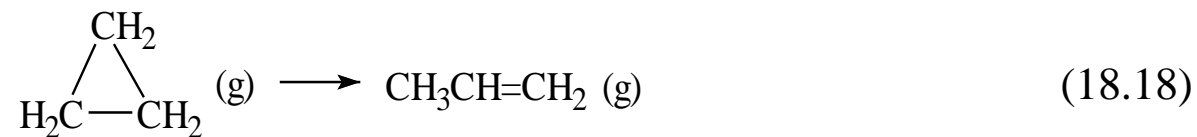


foi durante muito tempo classificada como elementar. Posteriormente, concluiu-se que, pelo menos acima de 600 K, o mecanismo a três passos:

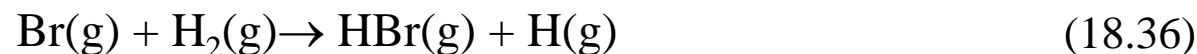


é significativo, sendo dominante acima de 750 K.

A **molecularidade de uma reacção elementar** é o número de partículas reagentes (átomos, moléculas, radicais ou iões) envolvidos na reacção. Por exemplo, a já referida conversão de ciclopropano em propileno,

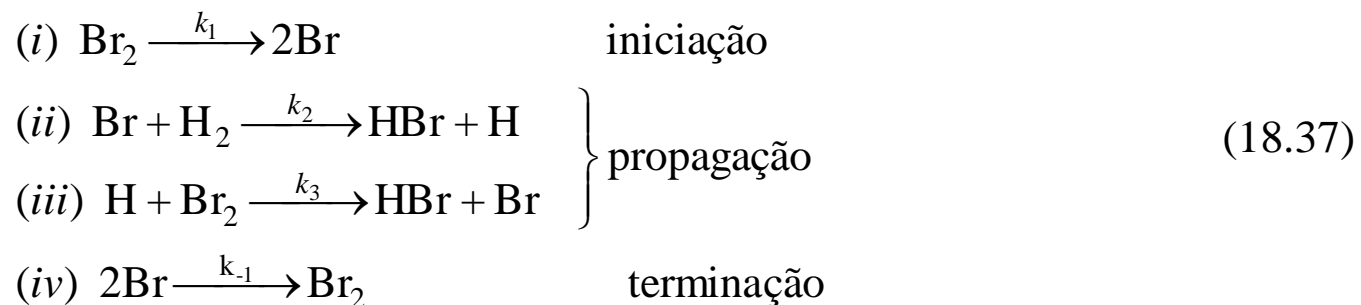


que se acredita ser uma reacção elementar, envolve apenas uma espécie reagente - o ciclopropano. A molecularidade é pois unitária e diz-se que a reacção é **unimolecular**. Por outro lado, a reacção elementar,



tem molecularidade 2 e diz-se que é **bimolecular**.

Reacções compostas são reacções que envolvem mais do que uma reacção elementar. Uma reacção composta inclui, por vezes, um ciclo de reacções elementares em que certos intermediários são consumidos num dado passo e regenerados noutro. Se um desses ciclos é repetido mais do que uma vez, diz-se que se trata de uma reacção em cadeia. Um exemplo de reacção em cadeia é:



As reacções (ii) e (iii) constituem um ciclo, sendo designadas por **passos de propagação da cadeia**. O bromo consumido na reacção (ii) é regenerado na reacção (iii) e pode reagir novamente de acordo com (ii). Por outro lado, o hidrogénio consumido na reacção (iii) é repostado pela reacção (ii). A reacção (i), onde se produzem os intermediários activos (átomos de Br), é conhecida por **passo de iniciação** e a reacção inversa, (iv), denomina-se **passo de terminação**. As reacções em cadeia envolvem sempre passos de iniciação e de terminação, e dois ou mais passos de propagação.

18.3.6 Catálise e inibição

Em sentido estrito, um **catalisador** é uma substância cuja presença provoca um aumento da velocidade de uma reacção, sendo simultaneamente reagente e produto desta. De acordo com a definição anterior, a concentração de catalisador não sofre qualquer alteração durante a reacção. Porém, muitas substâncias classificadas como catalisadores são destruídas durante a reacção, como consequência do processo que lhes confere actividade catalítica, ou como resultado de se combinarem com os produtos. A acitvidade catalítica está associada ao facto de os catalisadores alterarem o mecanismo da reacção de modo a torná-la mais rápida.

É costume distinguir dois tipos de catálise, consoante o número de fases que constituem o sistema reaccional: a **catálise homogénea**, em que o sistema reaccional é constituído apenas por uma fase e a **catálise heterogénea**, em que estão envolvidas duas ou mais fases, ocorrendo a reacção na interfase entre estas.

Um **inibidor** é uma substância que diminui a velocidade de uma reacção química. Os inibidores são frequentemente consumidos no decurso da reacção em que participam. É costume definir o grau de inibição, ε_i , do inibidor i como:

$$\varepsilon_i = \frac{v_o - v}{v_o} = 1 - \frac{v}{v_o} \quad (18.38)$$

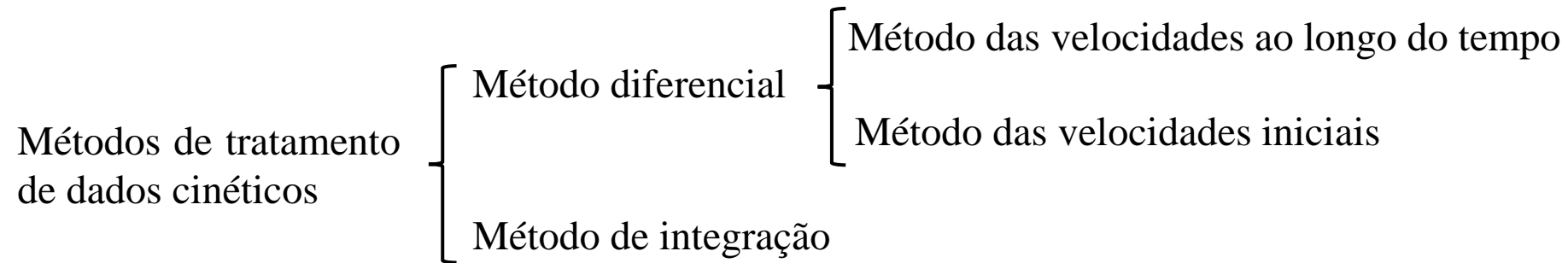
sendo v e v_o , respectivamente, as velocidades da reacção na presença e na ausência de inibidor.

18.4 Métodos de Tratamento de dados cinéticos: Determinação da ordem e da constante de velocidade de reacção

Conforme acima referido, um aspeto particularmente importante de um estudo cinético é a caracterização quantitativa do modo como a velocidade da reacção depende das concentrações dos reagentes (ou dos produtos). Isto envolve a determinação da constante de velocidade e das ordens relativas a cada reagente ou produto, de modo a tornar possível encontrar a equação de velocidade da reacção.

Normalmente o resultado primário de um estudo cinético consiste numa ou mais tabelas que traduzem o modo como a concentração de um dado reagente ou produto variou ao longo do tempo nas diferentes condições da experimentais utilizadas. Os dados recolhidos podem referir-se diretamente à concentração, mas não necessariamente, podendo também utilizar-se qualquer outra grandeza proporcional à concentração (e.g. pressão parcial, absorvência). Neste parágrafo descrevem-se os métodos gerais de determinação da ordem e da constante de velocidade de uma reacção.

Os mais utilizados podem ser divididos nas seguintes categorias:



18.4.1 Método diferencial

Consideremos, por exemplo, uma reacção de ordem n obedecendo à seguinte equação de velocidade:

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = k_A[A]^n \quad (18.39)$$

Logaritmizando a equação anterior obtém-se:

$$\ln v_A = \ln k_A + n \ln[A] \quad (18.40)$$

De acordo com a equação (18.40), representando graficamente $\ln v_A$ em função de $\ln[A]$, obtém-se uma recta de declive n e de ordenada na origem $\ln k_A$.

Há duas formas de aplicar a equação (18.40) a dados experimentais, para obter a ordem e a constante de velocidade de uma reacção.

Uma dessas formas é o **método das velocidades iniciais**, que está ilustrado na Figura 33.2. Este método envolve a realização de várias experiências em que se estuda a variação da concentração de A com o tempo, nos instantes iniciais da reacção, para diferentes concentrações iniciais deste reagente (Figura 33.2a). A partir dos resultados obtidos determina-se a velocidade inicial da reacção, v_{A0} , correspondente a cada concentração inicial $[A]_0$. Se for válida a equação (18.40), representando graficamente $\ln v_{A0}$ em função de $\ln [A]_0$, deve obter-se uma recta cujo declive corresponde à ordem da reacção, n , e cuja ordenada na origem é igual a $\ln k_A$ (Figura 33.2b). Os valores de n e $\ln k_A$ podem ser determinados aplicando o método dos mínimos quadráticos à representação dos valores experimentais de $\ln v_{A0}$ em função de $\ln [A]_0$.

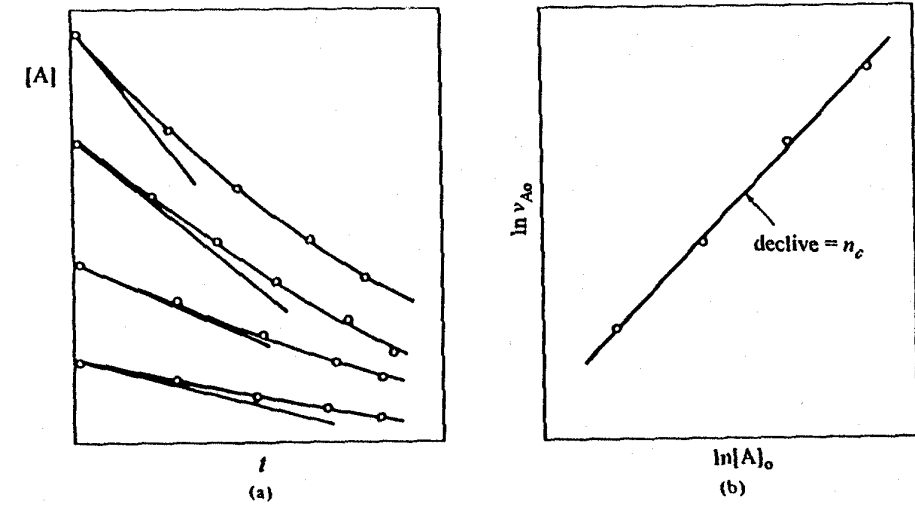


Figura 33.2. Método das velocidades iniciais. (a) Representação da concentração do reagente A em função do tempo para diferentes valores da concentração inicial. (b) Representação de $\ln v_{A0}$ em função de $\ln [A]_0$.

A segunda variante do método diferencial chama-se método das velocidades ao longo do tempo e está ilustrado na Figura 33.3. Este método requer apenas uma curva de variação da concentração de A com o tempo. As tangentes a essa curva nos vários instantes t dão as velocidades de reacção correspondentes (Figura 33.3a). Ajustando a equação (18.40) aos dados de $\ln v_{A0}$ em função de $\ln [A]$ pelo método dos mínimos quadrados, pode obter-se a ordem e a constante de velocidade da reacção (Figura 33.3b).

A ordem determinada pelo método das velocidades iniciais chama-se **ordem em relação à concentração** e representa-se por n_c . A ordem obtida pelo método das velocidades ao longo do tempo chama-se **ordem em relação ao tempo** e representa-se por n_t .

Os dois métodos acima referidos são complementares. No método das velocidades iniciais a reacção é estudada apenas nos seus instantes iniciais. Deste modo, a ordem em relação à concentração refere-se a condições em que não há, em princípio, qualquer influência dos produtos na velocidade da reacção. Se n_c não for idêntica a n_t isso significa que um ou mais produtos interferem na velocidade da reacção. Por exemplo, no caso da já citada reacção de decomposição do acetaldeído (reacção 18.24), verifica-se que $n_c = 3/2$ e $n_t = 2$. O facto de $n_t > n_c$ indica, que à medida que a reacção avança a velocidade decresce mais rapidamente do que seria de esperar se a ordem em relação à concentração fosse sempre válida. Este decaimento anormal da velocidade significa que pelo menos uma das substâncias produzidas na reacção está a actuar como inibidor, dizendo-se que a reacção envolve **autoinibição**. Se pelo contrário se verificar que numa reacção $n_t < n_c$ isso significa que ela está a ser acelerada por um (ou mais) dos produtos e, neste caso, diz-se que a reacção é **autocatalítica**.

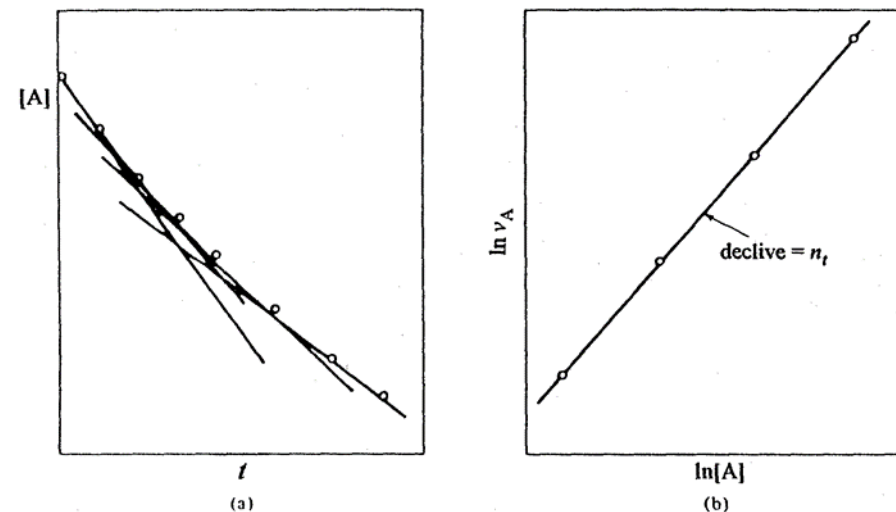


Figura 33.3. Método das velocidades ao longo do tempo. (a) Representação da concentração do reagente A em função do tempo. (b) Representação de $\ln v_A$ em função de $\ln [A]$.

18.4.2 Método de integração

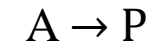
No método de integração começa por se “apostar” numa ordem e numa lei de velocidades para a reacção em estudo. A integração dessa lei conduz a uma relação que traduz a variação da concentração de um dado reagente, ou produto, ao longo do tempo. Aplicando, por exemplo, o método dos mínimos quadráticos, pode verificar-se se a lei postulada se ajusta aos dados de concentração em função do tempo obtidos experimentalmente. Caso isso se verifique, está encontrada a ordem da reacção e o ajuste estatístico permite também obter a constante de velocidade correspondente. Com o auxílio de computadores é possível hoje em dia integrar numericamente mesmo as leis de velocidades mais complicadas. Porém, nalguns casos simples, mas frequentemente encontrados na prática, as soluções analíticas são fáceis de obter. Abordaremos seguidamente dois desses casos para ilustrar o método de integração.

A) Reacções de primeira ordem

Se uma reacção for de primeira ordem, a sua lei de velocidade em termos do consumo de um dado reagente, A, corresponde a:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A] \quad (18.41)$$

Separando variáveis em (18.41) obtém-se:



$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_A dt \quad (18.42)$$

Integrando a equação (18.42) entre o instante inicial da reacção ($t = 0$; $[A] = [A]_0$) e o instante t ao qual corresponde a concentração $[A]$, vem:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k_A dt \quad (18.43)$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k_A t$$

ou seja:

$$\ln[A] = -k_A t + \ln[A]_0 \quad (18.44)$$

A equação (18.44) prevê que se uma reacção for de primeira ordem, representando graficamente $\ln[A]$ em função de t deve obter-se uma recta de declive $-k_A$ e ordenada na origem igual a $\ln[A]_0$ (Figura 33.4). Se isso se verificar, os valores de k_A e $\ln[A]_0$ podem ser obtidos aplicando uma regressão linear aos dados experimentais de $\ln[A]$ em função de t . Note-se ainda que, de acordo com a equação (18.44) o decréscimo da concentração de A ao longo do tempo deve ser exponencial:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t} \quad (18.45)$$

Uma indicação útil da velocidade de uma reacção é o **tempo de semi-transformação**, $t_{1/2}$, relativo a um dado reagente, isto é, o tempo necessário para que a concentração desse reagente se reduza a metade. No caso presente, para o reagente A, quando $t = t_{1/2}$, $[A] = [A]_0/2$. Assim, a substituição destes dados na equação (18.42) conduz a:

$$\ln \frac{\cancel{1} [A]_0}{\cancel{[A]_0} 2} = -k_A t_{1/2} \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -k_A t_{1/2} \Rightarrow -\ln 2 = -k_A t_{1/2}$$

Donde:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A} \quad (18.46)$$

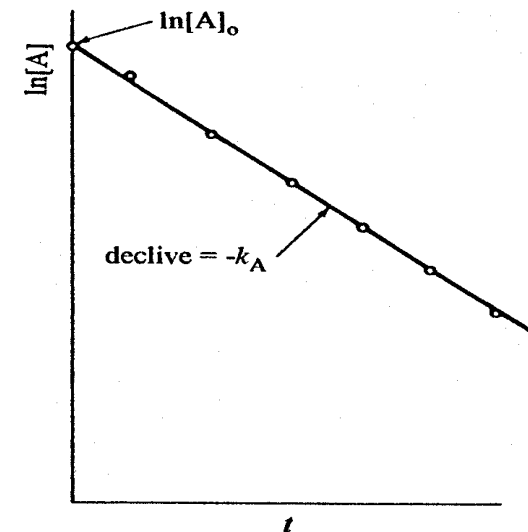


Figura 33.4. Representação gráfica de $\ln[A]$ em função de t para uma reacção de primeira ordem.

B) Reações de segunda ordem

Consideremos agora uma reação de segunda ordem do tipo:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^2 \quad (18.47)$$

Neste caso, separando variáveis em (18.47) obtém-se:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k_A dt \quad (18.48)$$

Integrando a equação (18.48) entre o instante inicial da reação ($t = 0$), ao qual corresponde a concentração inicial $[A]_0$, e um instante t correspondente à concentração $[A]$ vem:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k_A dt \quad (18.49)$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_A t$$

$$\boxed{\frac{1}{[A]} = k_A t + \frac{1}{[A]_0}} \quad (18.50)$$

Se a equação (18.50) for válida para o caso em estudo, uma representação gráfica de $1/[A]$ em função de t deve conduzir a uma recta de declive k_A e ordenada na origem $1/[A]_0$ (Figura 33.5). Aplicando uma regressão linear a esta representação dos dados experimentais podem obter-se os valores de k_A e $[A]_0$.

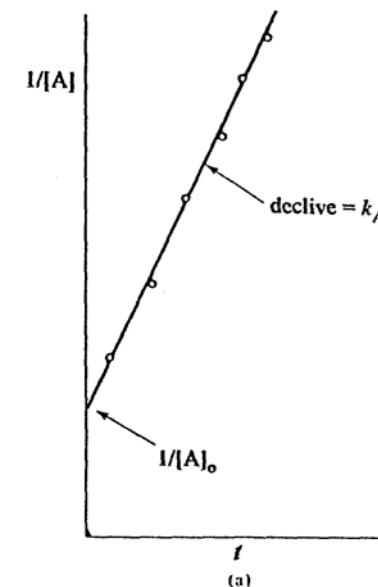


Figura 33.5. Representação gráfica de $1/[A]$ em função de t para uma reacção de segunda ordem descrita pela equação (18.45).

Rearranjando a equação (18.48), conclui-se que a concentração de A num dado instante t vem dada por:

$$[A] = \frac{[A]_o}{1 + [A]_o k_A t} \quad (18.51)$$

A expressão que dá o tempo de semi-transformação, $t_{1/2}$, pode ser encontrada de modo idêntico ao utilizado no caso da reação de primeira ordem. Assim, substituindo $t = t_{1/2}$ e $[A] = [A]_o/2$ na equação (18.50) obtém-se:

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_o} = k_A t_{1/2} + \frac{1}{[A]_o}$$

donde

$$\frac{1}{[A]_o} = k_A t_{1/2} \quad (18.52)$$

18.4.3 Comparação do método de integração e do método diferencial

O método de integração, não é normalmente adequado para estudar uma reacção sobre a qual existe pouca informação prévia, uma vez que recorre a um processo de tentativa e erro. Neste caso é preferível usar o método diferencial pois, se a representação do logaritmo da velocidade em função do logaritmo da concentração for linear (Figuras 33.2 ou 33.3), a ordem da reacção é dada pelo declive da recta correspondente. O método diferencial tem ainda a vantagem de permitir determinar a ordem em relação ao tempo, n_t , e a ordem em relação à concentração, n_c . Conforme anteriormente referido, a comparação entre ambas fornece uma informação importante sobre a influência dos produtos no desenrolar da reacção.

18.4.3 Comparação do método de integração e do método diferencial

O método de integração, não é normalmente adequado para estudar uma reacção sobre a qual existe pouca informação prévia, uma vez que recorre a um processo de tentativa e erro. Neste caso é preferível usar o método diferencial pois, se a representação do logaritmo da velocidade em função do logaritmo da concentração for linear (Figuras 33.2 ou 33.3), a ordem da reacção é dada pelo declive da recta correspondente. O método diferencial tem ainda a vantagem de permitir determinar a ordem em relação ao tempo, n_t , e a ordem em relação à concentração, n_c . Conforme anteriormente referido, a comparação entre ambas fornece uma informação importante sobre a influência dos produtos no desenrolar da reacção.

Uma outra desvantagem do método de integração é o facto de nas tentativas para achar a ordem de uma reacção serem normalmente escolhidas ordens inteiras, podendo desvios genuínos a essas ordens passar despercebidos. Por exemplo, pode acontecer que os resultados de uma reacção cuja ordem é 1.8 se ajustem bem a uma equação integrada de ordem 2, não se detectando, assim, um desvio real a uma cinética de segunda ordem. É mais provável que esse desvio seja detectado usando o método diferencial.

No caso de a ordem da reacção se encontrar estabelecida, deve usar-se o método de integração para determinar a constante de velocidade. Quando se usa o método de integração, k é normalmente calculada a partir do declive de uma representação linear. Pelo contrário, no método diferencial k calcula-se a partir de uma ordenada na origem. A precisão na determinação de um declive a partir de uma regressão linear dos dados experimentais é geralmente maior do que a da determinação de uma ordenada na origem (sobretudo se esta estiver bastante afastada da gama correspondente aos pontos experimentais). Por isso, o método de integração conduz geralmente a valores de k mais precisos do que o método diferencial. Note-se, que a análise dos dados experimentais pelo método de integração refere-se à ordem relativa ao tempo, n_t . Quando se aplica este método e $n_c \neq n_t$, obtêm-se diferentes valores para a constante de velocidade consoante as concentrações iniciais dos reagentes empregues. O facto de não se observarem variações da constante de velocidade com as concentrações iniciais dos reagentes é um indicativo de que a reacção decorre sem interferência dos produtos.

18.4.4 Método do isolamento

Consideremos uma reacção obedecendo à equação de velocidade:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^\alpha [B]^\beta \quad (18.53)$$

Se o reagente B estiver presente em largo excesso relativamente a A, é uma boa aproximação considerar que a respectiva concentração se mantém constante ao longo da reacção, ou seja: $[B] = [B]_0$. Assim, a equação (18.53) pode escrever-se:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^\alpha [B]_0^\beta \quad (18.54)$$

Uma vez que a concentração inicial de B é constante a equação (18.54) reduz-se, aparentemente, a uma equação de ordem global α :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'_A [A]^\alpha \quad (18.55)$$

sendo:

$$k'_A = k_A [B]_0^\beta \quad (18.56)$$

Nestas condições, a ordem aparente da reacção é a ordem em relação ao reagente isolado A e, por essa razão, a equação (18.55) e a constante k'_A designam-se, respectivamente, por **equação** e **constante de pseudo ordem α** . O método do isolamento pode ser utilizado, em conjunção com o método diferencial ou com o método de integração, para determinar o valor de α a partir da equação (18.55). Por exemplo, usando o método de integração e admitindo que $\alpha = 1$, a equação (18.55) conduz a:

$$\ln[A] = -k'_A t + \ln[A]_0 \quad (18.57)$$

O ajuste da equação (18.57) aos dados experimentais permite verificar se a reacção é efetivamente de pseudo-primeira ordem 1 e calcular k'_A .

Os valores de β e da verdadeira constante de velocidade da reação, k_A , podem depois ser encontrados repetindo a experiência para concentrações iniciais diferentes de B. Por exemplo, realizando duas experiências em que concentração inicial de A está fixa e as concentrações iniciais de B (muito maiores do que a de A para manter condições de isolamento) são $[B]_{o1}$ e $[B]_{o2}$ podem obter-se duas constantes aparentes tais que:

$$k'_{A1} = k_A [B]_{o1}^\beta \quad (18.58)$$

$$k'_{A2} = k_A [B]_{o2}^\beta \quad (18.59)$$

Logaritmizando as expressões anteriores é possível estabelecer o seguinte sistema de duas equações a duas incógnitas:

$$\ln k'_{A1} = \ln k_A + \beta \ln [B]_{o1} \quad (18.60)$$

$$\ln k'_{A2} = \ln k_A + \beta \ln [B]_{o2} \quad (18.61)$$

Uma vez que os valores de k'_{A1} , k'_{A2} , $[B]_{o1}$ e $[B]_{o2}$ são conhecidas, a resolução do sistema permite, simultaneamente obter k_A e β .

Convém, finalmente referir que o método do isolamento deve ser utilizado com algumas precauções, pois os seus resultados nem sempre são extrapoláveis para condições diferentes das do isolamento. Por exemplo, se a reacção em estudo for complexa, é possível que o seu mecanismo varie consoante as concentrações dos reagentes utilizadas. Nesse caso, podem cometer-se erros significativos se a equação cinética estabelecida com base no método do isolamento for utilizada para prever a variação das concentrações dos reagentes (ou produtos) ao longo do tempo fora das gama de concentrações para a qual foi definida.

18.5 Influência da temperatura na velocidade de reacção

A variação da velocidade de uma reacção com a temperatura pode apresentar diversas formas, conforme indicado na Figura 33.6. O comportamento de tipo (a) é de longe o mais comum e será discutido adiante em detalhe. O comportamento de tipo (b) representa uma explosão, verificando-se um súbito aumento da velocidade da reacção quando a temperatura de ignição é atingida. O caso (c) é típico, por exemplo, de hidrogenações catalíticas e de reacções enzimáticas. O comportamento (d) observa-se na reacção entre o óxido nítrico e o oxigénio.

Quando uma reacção é do tipo (a) a variação da sua constante de velocidade com a temperatura obedece, normalmente, à equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (18.62)$$

onde A é o chamado factor pré-exponencial, E_a representa a energia de activação, R é a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta. As reacções que seguem a equação de Arrhenius são designadas por reacções do tipo Arrhenius. Por oposição diz-se que os casos (b-d) correspondem a comportamentos anti-Arrhenius.

A equação de Arrhenius, apesar de centenária (foi proposta em 1889 pelo sueco Svante August Arrhenius, Figura 33.7), é ainda hoje usada para interpretar a influência da temperatura na velocidade das reacções e para sistematizar uma grande quantidade de informação cinética em termos dos valores de A e E . Trata-se de uma equação simples, que para a grande maioria das reacções se ajusta bem aos dados experimentais em gamas de temperatura não muito largas (cerca de 50 ou 100 K). No entanto, o seu enorme sucesso deve-se principalmente ao facto de, como se verá adiante, os parâmetros A e E poderem ser interpretados teoricamente, com base em modelos que tentam explicar o modo como as reacções ocorrem a nível microscópico.

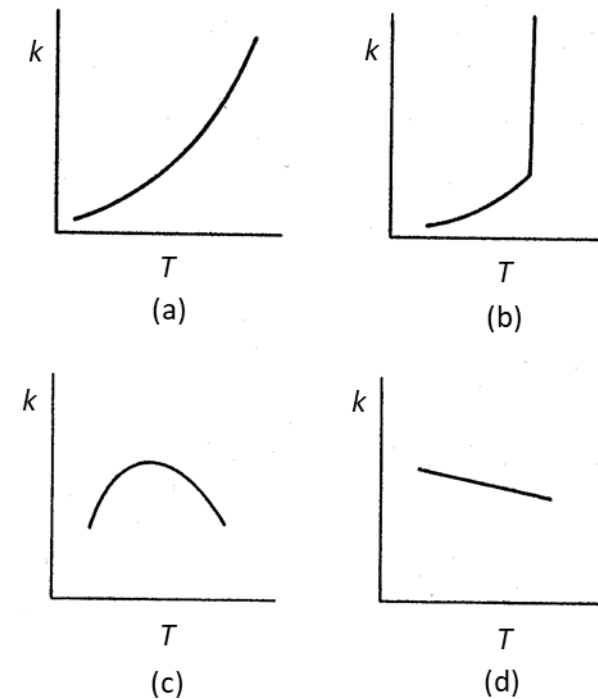


Figura 33.6. Várias formas possíveis de variação da velocidade de uma reacção com a temperatura



Figura 33.7. Svante August Arrhenius (1859-1927) ganhou o Prémio Nobel de Química em 1903, tornando-se o primeiro Prémio Nobel sueco

De acordo com a equação de Arrhenius A e E são constantes independentes da temperatura. Nestas condições, uma representação de $\ln k$ em função de $1/T$ deve dar uma recta com declive $-E/R$ e ordenada na origem igual a $\ln A$ (Figura 33.8):

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (18.63)$$

É este o processo normalmente usado para obter E e A a partir de dados experimentais de k determinados a diferentes T quando é válida a lei de Arrhenius.

Porém, conforme mostra a Figura 33.8, quando se estudam reacções em intervalos de temperatura muito grandes podem detectar-se desvios à lei de Arrhenius. Para dar conta destes desvios, foram propostas outras equações em que o factor pré-exponencial e a energia de activação dependem da temperatura. Por exemplo, na equação:

$$k = BT^m e^{-E/RT} \quad (18.64)$$

que inclui as constantes B e E e m , o factor pré-exponencial $A = BT^m$ depende da temperatura. Um outro exemplo importante é a equação

$$k = BT^m e^{-(E-CT)/RT} \quad (18.65)$$

em que tanto o factor pré-exponencial como a energia de activação dependem da temperatura.

As equações (18.64) e (18.65) ajustam-se melhor do que a equação de Arrhenius aos dados experimentais quando estes cobrem uma larga gama de temperaturas. Porém, o ajuste estatístico destas equações é extremamente delicado e só devem ser usadas quando se dispõe de dados muito precisos. Caso contrário, pode acontecer que se obtenham ajustes igualmente bons usando conjuntos de parâmetros muito diferentes.

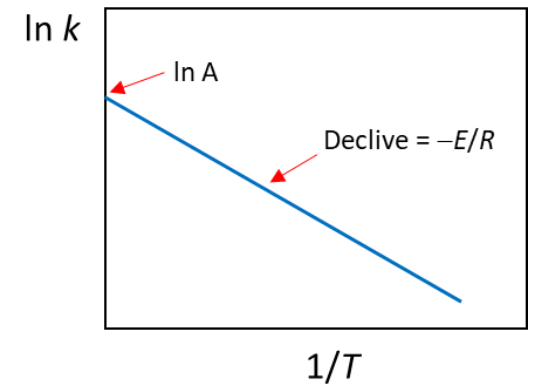


Figura 33.8. De acordo com a lei de Arrhenius uma representação de $\ln k$ em função de $1/T$ deve conduzir a uma reta, cujo declive permite obter a energia de activação E e a ordenada na origem o factor pré-exponencial, A .

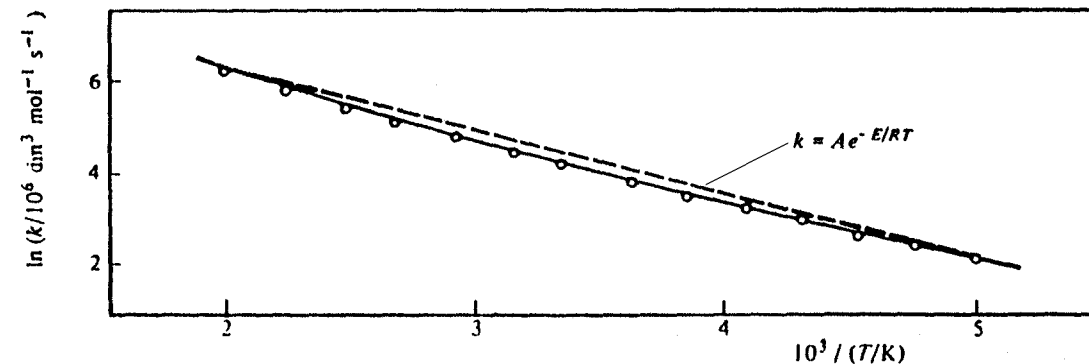


Figura 33.9. Desvio à lei de Arrhenius observado para a reacção em fase gasosa $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ estudada por Whytock e colaboradores (D. A. Whytock, J. H. Lee, J. V. Michael, W. A. Payne, L. J. Stief, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2690)

18.5.1 Definição de energia de activação experimental

Uma vez que a variação da constante de velocidade com a temperatura pode ser traduzida por várias equações, é conveniente introduzir uma definição geral para a energia de activação obtida experimentalmente. De acordo com esta definição, a energia de activação, E_a , é dada pelas equações (18.66) ou (18.67), que são equivalentes:

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (18.66)$$

$$= -R \frac{d \ln k}{d(1/T)} \quad (18.67)$$

A aplicação da definição anterior às equações (18.62), (18.64) e (18.65) conduz, respectivamente, a:

Equação de Arrhenius (18.62):

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \Rightarrow E_a = E \quad (18.68)$$

Equação (18.64):

$$\ln k = \ln B + m \ln T - \frac{E}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln k}{dT} = m \frac{d \ln T}{dT} - \frac{E}{R} \frac{d(1/T)}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E}{RT^2} = \frac{E + mRT}{RT^2} \Rightarrow E_a = E + mRT \quad (18.69)$$

Equação (18.65):

$$\ln k = \ln B + m \ln T - \frac{E - CT^2}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E + mRT + CT^2}{RT^2} \Rightarrow E_a = E + mRT + CT^2 \quad (18.70)$$

18.6 Interpretação do factor pré-exponencial e da energia de activação da lei de Arrhenius: Teorias da velocidade de reacção

A energia de activação, E_a , e o factor pré-exponencial, A , da lei de Arrhenius são duas grandezas fundamentais em cinética química. O conceito de energia de activação surgiu associado à ideia de que para que os reagentes se transformem em produtos é necessário ultrapassar uma barreira de energia potencial cujo máximo corresponde a E_a (Figura 33.10). Esta barreira é representada, umas vezes, em termos da energia interna do sistema, outras em termos da energia de Gibbs, e outras ainda em termos da entalpia. Nestes dois últimos casos, fala-se respectivamente em energia de Gibbs de activação, $\Delta^\ddagger G$, e entalpia de activação, $\Delta^\ddagger H$. A relação entre a energia de activação experimental, E_a , e as grandezas $\Delta^\ddagger G$ e $\Delta^\ddagger H$ será abordada adiante.

Existem várias teorias para interpretar a energia de activação e o factor pré-exponencial da lei de Arrhenius. Descrevem-se seguidamente os pontos de vista da Teoria das Colisões e da Formulação Termodinâmica da Teoria do Estado de Transição.

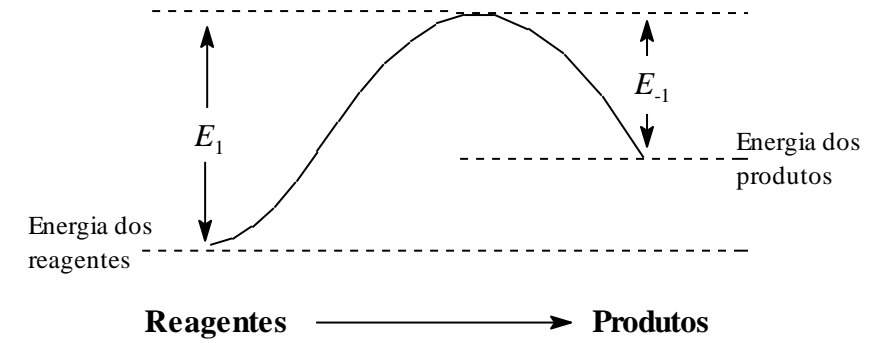
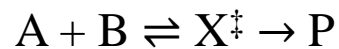


Figura 33.10. Variação de energia entre o estado inicial e o estado final de uma reacção. E_1 representa a energia de activação da reacção directa e E_{-1} a da reacção inversa

18.6.1 Formulação termodinâmica da teoria do estado de transição

A Teoria do Estado de Transição (TET) foi inicialmente proposta por Eyring, Evans e Polanyi, em 1935. De acordo com esta teoria, entre o estado inicial e final de uma reacção a energia do sistema passa geralmente por um máximo. Conforme anteriormente referido, convencionou-se chamar a esse máximo **energia de activação**. Admite-se para além disso, que no topo da barreira de activação existe uma zona com espessura muito pequena δ , a qual está delimitada na Figura 33.10 pelas linhas a e b . Os sistemas moleculares existentes no interior dessa zona designam-se por complexos activados e representam-se normalmente por X^\ddagger . Para a esquerda da linha a ficam os reagentes e qualquer sistema situado à direita da linha b é considerado produto. De acordo com a TET desde que um sistema vindo do lado dos reagentes atravesse a linha a , transforma-se necessariamente em produto; analogamente, os sistemas provenientes dos produtos que atravessam a linha b transformam-se em reagentes. A hipótese central da TET, tal como foi formulada inicialmente, consiste em admitir que os reagentes (ou os produtos) se encontram em equilíbrio com o complexo ativado que posteriormente se transforma em produtos, P, de acordo com:



sendo o equilíbrio caracterizado pela constante:

$$K^\ddagger = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \tag{18.71}$$

donde:

$$[X^\ddagger] = K^\ddagger [A][B] \tag{18.72}$$

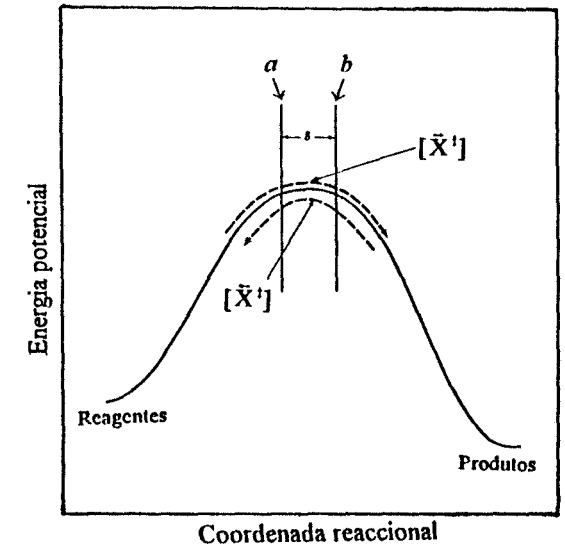


Figura 33.11. Perfil de energia potencial associado à passagem de reagentes a produtos, segundo a teoria do estado de transição

A velocidade de formação dos produto P é proporcional a $[X^\ddagger]$:

$$v_p = \alpha[X^\ddagger] \quad (18.73)$$

onde α representa a constante de proporcionalidade. Esta equação tem a desvantagem de dar a velocidade da reação em função da concentração de uma espécie (o complexo ativado) que não é mensurável experimentalmente. Esse problema pode ser ultrapassado substituindo a equação (18.72) em (18.73) :

$$v_p = \alpha K^\ddagger[A][B] \quad (18.74)$$

o que permite relacionar v_p com a concentração dos reagentes. Embora esteja fora do âmbito deste curso, pode demonstrar-se que a constante de proporcionalidade α é dada por:

$$\alpha = \frac{k_B T}{h} \quad (18.75)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, h a constante de Plank e T a temperatura absoluta. Substituindo (18.75) em (18.74) vem:

$$v_p = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger[A][B] \quad (18.76)$$

A equação anterior mostra que a constante de velocidade da reação, k , corresponde a:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (18.77)$$

A constante de equilíbrio K^\ddagger está por sua vez relacionada com a energia de Gibbs de ativação padrão, $\Delta^\ddagger G_m^\circ$, tal que:

$$\Delta^\ddagger G_m^\circ = -RT \ln K^\ddagger$$

donde:

$$K^\ddagger = e^{-\Delta^\ddagger G_m^\circ / RT} \quad (18.78)$$

Consequentemente:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta^\ddagger G_m^\circ / RT} \quad (18.79)$$

$$= \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta^\ddagger H_m^\circ / RT} e^{\Delta^\ddagger S_m^\circ / R} \quad (18.80)$$

Rearranjando a equação anterior vem:

$$\frac{h}{k_B T} k = e^{-\Delta^\ddagger H_m^\circ / RT} e^{\Delta^\ddagger S_m^\circ / R}$$

$$\ln\left(\frac{h}{k_B T} k\right) = -\frac{\Delta^\ddagger H_m^\circ}{RT} + \frac{\Delta^\ddagger S_m^\circ}{R} \quad (18.81)$$

A equação anterior é conhecida por **equação de Eyring**. E corresponde a uma relação linear do tipo:

$$\ln\left(\frac{h}{k_B T} k\right) = -\frac{a}{T} + b \quad (18.82)$$

em que:

$$a = \frac{\Delta^\ddagger H_m^\circ}{R} \quad (18.83)$$

$$b = \frac{\Delta^\ddagger S_m^\circ}{R} \quad (18.84)$$

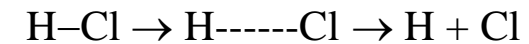
A equação de Eyring prevê, assim, que representando graficamente $\ln(hk/k_B T)$ em função de $1/T$ se obtenha uma relação linear (Figura 33.12) cujo declive permite obter $\Delta^\ddagger H_m^\circ$ e a ordenada na origem $\Delta^\ddagger S_m^\circ$:

$$\Delta^\ddagger H_m^\circ = aR \quad (18.85)$$

$$\Delta^\ddagger S_m^\circ = bR \quad (18.86)$$

O valor de $\Delta^\ddagger S_m^\circ$ é bastante importante pois pode dar informação sobre a natureza do estado de transição, particularmente no caso de reações em fase gasosa em que a variação de entropia não depende de efeitos adicionais como rearranjos do solvente. Assim:

$\Delta^\ddagger S_m^\circ > 0 \Rightarrow$ a entropia aumenta dos reagentes para o estado de transição
Isso indica que o estado de transição é dissociativo como no seguinte exemplo em que a ligação H-Cl se vai quebrar:



$\Delta^\ddagger S_m^\circ < 0 \Rightarrow$ a entropia diminui dos reagentes para o estado de transição
Isso indica que o estado de transição é associativo como no seguinte exemplo em que ligações H-H e I-I se quebram para originar duas ligações H-I-:

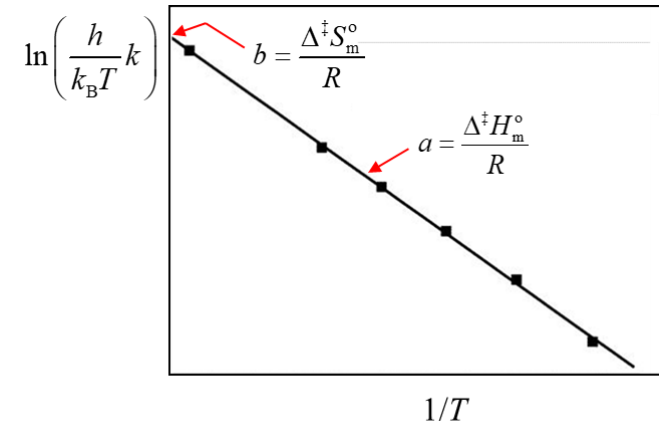
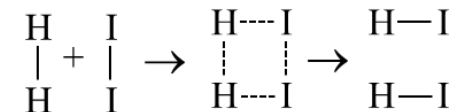


Figura 33.12. Representação de Eyring

18.6.2 Relação entre energia de ativação (E_a) e entalpia de ativação ($\Delta^\ddagger H_m^\circ$)

A energia de ativação é dada pela equação (18.66). Para achar $d \ln k / dT$ a partir da equação de Eyring convém rearranjar esta na forma:

$$\ln k = \frac{k_B}{h} + \ln T - \frac{\Delta^\ddagger H_m^\circ}{RT} + \frac{\Delta^\ddagger S_m^\circ}{R} \quad (18.87)$$

donde

$$\frac{d \ln k}{dT} = \underbrace{\frac{d(k_B/h)}{dT}}_{=0} + \underbrace{\frac{d \ln T}{dT}}_{=1/T} - \frac{\Delta^\ddagger H_m^\circ}{R} \underbrace{\frac{d(1/T)}{dT}}_{=-1/T^2} + \underbrace{\frac{d(\Delta^\ddagger S_m^\circ/R)}{dT}}_{=0}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta^\ddagger H_m^\circ}{RT^2} \quad (18.88)$$

Assim:

$$E_a = RT^2 \left(\frac{1}{T} + \frac{\Delta^\ddagger H_m^\circ}{RT^2} \right) = \cancel{RT^2} \frac{1}{\cancel{T}} + \cancel{RT^2} \frac{\Delta^\ddagger H_m^\circ}{\cancel{RT^2}}$$

e, finalmente:

$$\boxed{E_a = \Delta^\ddagger H_m^\circ + RT} \quad (18.89)$$

18.7 Reações complexas

Até agora apenas foram consideradas reacções afastadas do equilíbrio, em que a variação da concentração de um reagente ou produto em função do tempo é determinada pela reacção directa. Porém, na vizinhança do equilíbrio essa variação é também influenciada pela reacção inversa e, uma vez atingido o equilíbrio, as velocidades das reacções directa e inversa tornam-se iguais. Para além disso, muitas reacções envolvem vários passos elementares e diferentes intermediários. O estudo cinético de reacções complexas permite investigar como é que esses passos elementares se conjugam para conduzir dos reagentes aos produtos, isto é o seu mecanismo.

18.7.1 Reações opostas

O esquema cinético de um processo envolvendo contribuições das reacções directa e inversa



pode ser analisado da seguinte forma. Considerando individualmente cada uma das reacções elementares e as respectivas velocidades tem-se:



A velocidade v da reacção global será dada por:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = v_1 - v_{-1} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (18.93)$$

Admitindo que $[B]_0 = 0$, atendendo à estequiometria da reacção, pode concluir-se que as concentrações de A e B podem ser

relacionadas da seguinte forma:

	[A]	[B]
$t = 0$	$[A]_0$	0
t	[A]	$[A]_0 - [A]$

Assim, tendo em conta a equação (18.93) pode escrever-se:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[A] - k_{-1}([A]_0 - [A]) \\ &= k_1[A] - k_{-1}[A]_0 + k_{-1}[A] \\ &= (k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0 \end{aligned} \quad (18.94)$$

Separando variáveis vem:

$$\frac{d[A]}{(k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0} = -dt \quad (18.95)$$

e integrando:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{(k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0} = -\int_0^t dt \quad (18.96)$$

Tendo em atenção que:

$$\int \frac{dx}{ax-b} = \frac{1}{a} \ln(ax-b) + \text{constante} \quad (18.97)$$

$$a = k_1 + k_{-1} \quad (18.98)$$

$$b = k_{-1}[A]_0 \quad (18.99)$$

Pode concluir-se que:

$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \quad (18.100)$$

$$[B] = [A]_0 - [A]$$

$$[B] = \frac{k_1 [1 - e^{-(k_1+k_{-1})t}]}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \quad (18.101)$$

No equilíbrio ($t = \infty$) os termos exponenciais nas equações (18.100) e (18.101) anulam-se e, conseqüentemente:

$$[A]_{\text{eq}} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \quad (18.102)$$

$$[B]_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \quad (18.103)$$

As equações (18.102) e (18.103) permitem evidenciar a relação entre as constantes cinéticas e a constante de equilíbrio, K , da reação:

$$K = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (18.104)$$

Conclui-se assim que:

- Se $k_1 \gg k_{-1} \Rightarrow K \gg 1$ (o equilíbrio encontra-se deslocado para os produtos)
- Se $k_1 \ll k_{-1} \Rightarrow K \ll 1$ (o equilíbrio encontra-se deslocado para os reagentes)

como vimos, a equação de Eyring permite obter entalpias e entropias de ativação para as reações direta e inversa. Conforme ilustrado na Figura 33.13, para o caso da entalpia, estas estão relacionadas com as entalpias ou entropias de reação através de:

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta^\ddagger H_1^\circ - \Delta^\ddagger H_{-1}^\circ \quad (18.105)$$

$$\Delta_r S_m^\circ = \Delta^\ddagger S_1^\circ - \Delta^\ddagger S_{-1}^\circ \quad (18.106)$$

Para uma reação **exotérmica** como a ilustrada na Figura 33.13:

$$\Delta^\ddagger H_1^\circ < \Delta^\ddagger H_{-1}^\circ$$

conseqüentemente k_1 aumentará menos acentuadamente com T

do que k_{-1} . Deduz-se ainda da equação (18.104) que a razão k_1/k_{-1} , ou seja K , diminuirá com o aumento de temperatura. Ora esta é exatamente a mesma conclusão que se extraiu com base na equação de van't Hoff

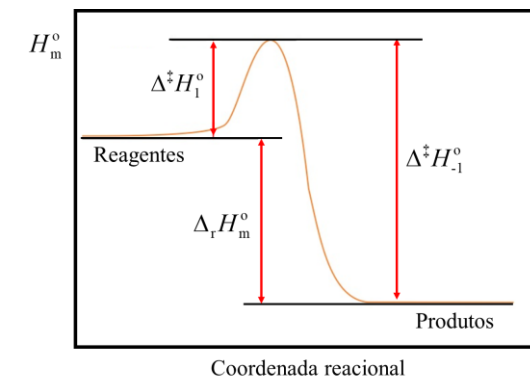


Figura 33.13. Relação entre a entalpia da reação e as entalpias de ativação das reações direta e inversa.