

EQUAÇÕES CINÉTICAS COMPOSTAS

Camilo Andrea Angelucci

META

Estudar o comportamento de reações químicas que envolvem mais de uma etapa.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

compreender e determinar um modelo matemático simples para uma reação Competitiva de primeira ordem;

compreender e determinar um modelo matemático simples para reações Consecutivas e Simultâneas de primeira ordem;

compreender e determinar um modelo matemático simples para Reações Opostas.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecer sobre as Leis Cinéticas fundamentais para reações de primeira, segunda e ordem zero.
(Aula 1)

INTRODUÇÃO

REAÇÕES COMPOSTAS

Em um estudo detalhado, quase todos os processos químicos encontrados não são elementares, ou seja, eles não ocorrem em apenas uma etapa. Ao contrário, eles ocorrem em mais de uma etapa e são chamados de compostos ou complexos. O processo pelo qual uma reação ocorre é chamado de mecanismo de reação. A indicação mais óbvia que um mecanismo é composto é quando a equação cinética é inconsistente com a relação estequiométrica da reação química.

Um exemplo para isso é a reação em fase gasosa entre óxido nítrico e hidrogênio molecular, o processo pode ser representado pela seguinte reação:



Se formos analisar a estequiometria, essa reação deveria ser de quarta ordem, com velocidade proporcional ao quadrado das concentrações de hidrogênio e óxido nítrico. No entanto, em condições normais, a velocidade é proporcional ao quadrado da concentração de ácido nítrico e de primeira ordem em relação a concentração de hidrogênio:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2] \quad (2)$$

O que sugere que a etapa inicial da reação é:



Seguido por:



Se assumirmos que a segunda reação é rápida se compararmos com a primeira, a velocidade da primeira reação controla a velocidade da segunda que nos leva ao comportamento cinético observado.

Reações compostas podem ter diferentes características, como aquelas que ocorrem em paralelo ou simultâneas:



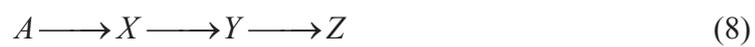
Entre as reações simultâneas podem haver competições entre si:



Reações que ocorrem em ambos os sentidos (direto e inverso) são chamadas de opostas:



Reações que ocorrem em seqüência conhecidas como consecutivas:



EQUAÇÕES DE VELOCIDADE PARA MECANISMOS COMPOSTOS

Reações consecutivas e simultâneas de primeira ordem

Com frequência, o produto de uma reação se converte no reagente de uma reação subsequente. Vamos considerar aqui o caso mais simples que consiste em duas reações irreversíveis consecutivas de primeira ordem: $A \rightarrow B$ com constante k_1 e $B \rightarrow C$ com constante k_2 .



Como assumimos que a reação é de primeira ordem, as velocidades para a primeira e a segunda reação são:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1[A] \\ v_2 &= k_2[B] \end{aligned} \quad (10)$$

A velocidade com que a concentração de $[B]$ varia devido a primeira e a segunda reação são:

$$\frac{d[B]}{dt} = \underbrace{\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1}_{k_1[A]} + \underbrace{\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_2}_{-k_2[B]} = k_1[A] - k_2[B] \quad (11)$$

Temos então que:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (12)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (13)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (14)$$

Vamos supor que em $t = 0$ só existe a espécie A no sistema:

$$[A]_0 \neq 0; \quad [B]_0 = 0; \quad [C]_0 = 0 \quad (15)$$

Temos então 3 equações diferenciais acopladas. A primeira é a mesma que vimos no capítulo anterior:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (16)$$

Substituindo em (13), resulta:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B] \quad (17)$$

Que contem apenas variáveis [B] e t, que integrando nos dá:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (18)$$

Para calcular [C] o mais simples é considerar a conservação da matéria. O número total de mol presente é constante com o tempo, de modo que:

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0 \quad (19)$$

Usando a equação (16) e (18) resulta em:

$$[C] = \frac{[A]_0}{k_2 - k_1} [k_2(1 - e^{-k_1 t}) - k_1(1 - e^{-k_2 t})] \quad (20)$$

A Figura 1 nos mostra a variação das concentrações de A, B e C em função do tempo a partir das equações desenvolvidas até aqui.

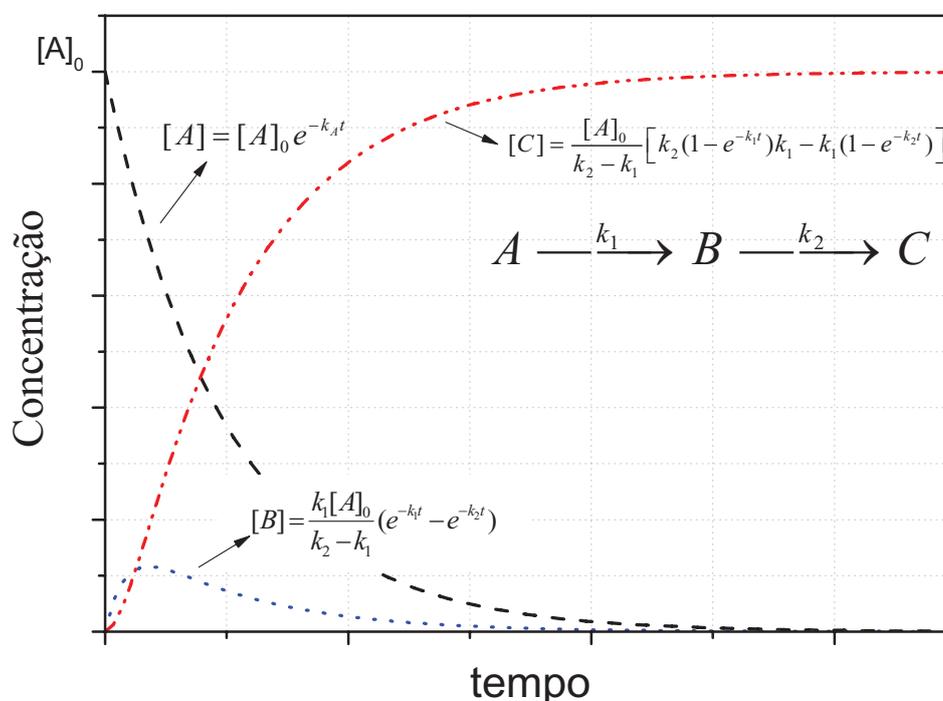


Figura 1: Concentrações frente ao tempo para reações consecutivas de primeira ordem.

O estudo mais profundo das constantes de velocidade para as reações envolvidas será de grande ajuda para a Aproximação do Estado estacionário que abordaremos na Aula seguinte.

REAÇÕES COMPETITIVAS DE PRIMEIRA ORDEM

Uma substância pode reagir de diferentes formas para formar diferentes produtos. Por exemplo, o tolueno pode sofrer inserção de um radical nitrato na posição -orto, -meta e -para. Vamos considerar um caso mais simples de reações irreversíveis competitivas de primeira ordem:



A equação cinética para a variação de $[A]$ é:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_2[A] = -(k_1 + k_2)[A] \quad (22)$$

Esta equação é a mesma que vimos para uma reação de primeira ordem (capítulo 1) com kA substituído por $(k_1 + k_2)$. Por tanto:

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (23)$$

Para C temos que:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A] \quad (24)$$

Que utilizando a Equação (23):

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (25)$$

Integrando desde o tempo inicial $t = 0$ sendo $[C] = 0$:

$$[C] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\right) \quad (26)$$

De forma igual, a integração de $\frac{d[D]}{dt} = k_2[A]$:

$$[D] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right) \quad (27)$$

A soma das constantes cinéticas (k_1+k_2) aparece nos exponenciais de [C] e [D]. Há duas pontos importantes para notarmos nas Equações (26) e (27). Primeiro, tanto B como C aumentam exponencialmente com a constante de velocidade igual a (k_1+k_2), como mostra a Figura 2. A razão para esse comportamento está nas velocidades de produção de B e C depender da concentração de A o qual decresce exponencialmente. Segundo, a razão dos produtos é: $\frac{[C(t)]}{[D(t)]} = \frac{k_1}{k_2}$, em qualquer tempo. As quantidades de C e D obtidas dependem da velocidade relativa das duas reações competitivas.

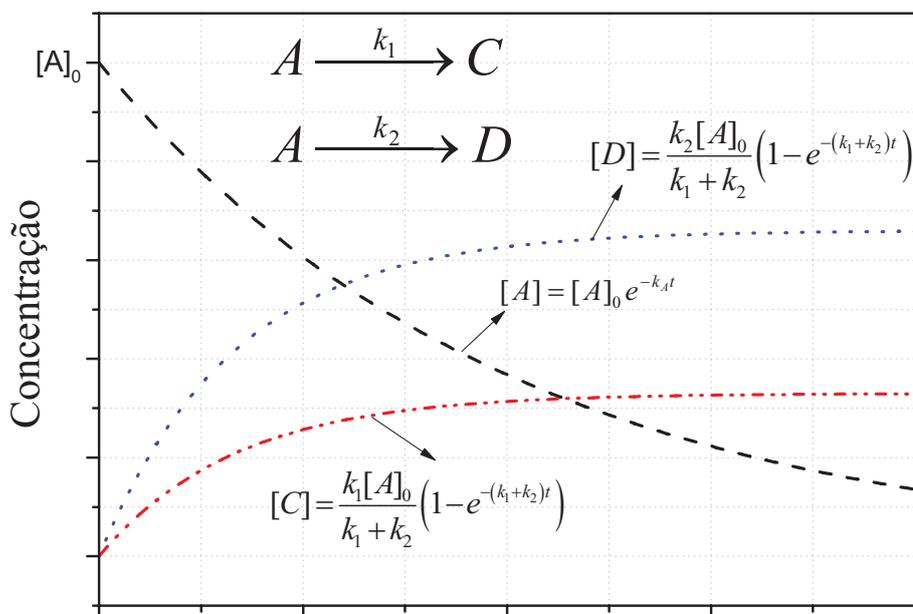


Figura 2: Concentrações frente ao tempo para reações competitivas de primeira ordem.

REAÇÕES OPOSTAS: EQUILÍBRIO

Até agora ignoramos a reação inversa, uma suposição que estritamente válida somente se a constante de velocidade da reação direta tem valor infinito. Muitas reações não avançam até o consumo total de seus reagentes, e parte da reversibilidade deve ser considerada mesmo para os estágios iniciais da reação.

Considere a reação reversível



com os coeficientes estequiométricos iguais a um, e de primeira ordem nas direções: (1) direta e (-1) inversa de modo que:

$$v_1 = k_1[A] \quad (29)$$

$$v_{-1} = k_{-1}[C] \quad (30)$$

Se $\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1$ indica a velocidade de variação de [A] devido a reação direta, então:

$$-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 = v_1 = k_1[A] \quad (31)$$

A velocidade de variação de [A] devido a reação inversa é:

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 = v_{-1} = k_{-1}[C] \quad (32)$$

supondo concentrações desprezíveis de qualquer possível intermediário. Assim a velocidade de consumo de A:

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{-1} = -k_1[A] + k_{-1}[C] \quad (33)$$

Assumindo que a variação da concentração de C aumenta linearmente com o decréscimo da concentração de A, $-\Delta[C] = \Delta[A]$, de modo que:

$$[C] - [C]_0 = [A] - [A]_0 \quad (34)$$

Que substituindo em (33) se obtém:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{-1}[A]_0 + k_{-1}[C]_0 - (k_1 + k_{-1})[A] \quad (35)$$

Antes de integrar essa equação, simplificaremos de modo que , o sistema alcança o equilíbrio, e as velocidades das reações direta e inversa se tornam iguais. No equilíbrio, a concentração de cada espécie é constante e $\frac{d[A]}{dt}=0$. Seja $[A]_{eq}$ a concentração de A no equilíbrio. Então substituímos $\frac{d[A]}{dt}=0$ e em (35) obtemos:

$$k_{-1}[A]_0 + k_{-1}[C]_0 = (k_1 + k_{-1})[A]_{eq} \quad (36)$$

Usando (36) em (35) se obtém:

$$\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1})([A]_{eq} - [A]) \quad (37)$$

Como a equação é função apenas de $[A]$ e t , podemos isolar dos dois termos um em cada lado da equação e integrar , de modo que:

$$\ln \frac{[A] - [A]_{eq}}{[A]_0 - [A]_{eq}} = -(k_1 + k_{-1})t \quad (38)$$

Também podemos expressar (38) na forma exponencial:

$$[A] - [A]_{eq} = ([A]_0 - [A]_{eq}) e^{-(k_1 + k_{-1})t} \quad (39)$$

Onde pode ser calculado a partir de (34). Observe a similaridade com a equação cinética de primeira ordem. A Lei de velocidade para uma reação de primeira ordem (como visto no capítulo 1) é um caso especial com $[A]_{eq}=0$ e $k_{-1}=0$ e $[C]_{eq}=0$. Uma representação de $[A]$ em função de t está mostrado na Figura 3, exceto que $[A]$ se aproxima de em vez de zero quando $t \rightarrow \infty$.

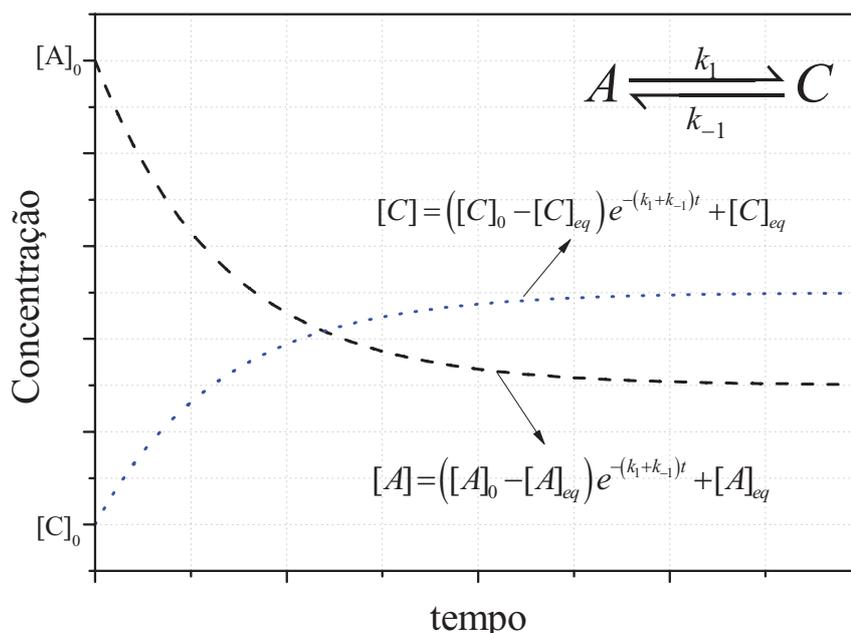


Figura 3: Concentrações frente ao tempo para reações opostas de primeira ordem.

Podemos concluir que a constante de equilíbrio da reação pode ser escrita:

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{eq}}{[A]_{eq}} \quad (40)$$

No entanto, essa equação é apenas aproximada, por sabemos que a constante de equilíbrio termodinâmica são expressas em termos de atividades das espécies envolvidas na reação, e não de concentrações. Outra forma de analisarmos a equação (40) é observarmos que no equilíbrio a velocidade da reação direta é igual a reação inversa, portanto:

$$k_1[A]_{eq} = k_{-1}[C]_{eq} \quad (41)$$

Que é equivalente a (40). A importância teórica dessa equação reside no fato dela relacionar uma grandeza termodinâmica com grandezas relacionadas com a cinética da reação. A importância dessa equação é que se uma das constantes de velocidade for medida, então é possível calcular a outra se a constante de equilíbrio for conhecida.

CONCLUSÃO

Assim como na aula anterior, estudamos nessa aula que a cinética geralmente focaliza o modo como a velocidade de uma reação varia com a concentração dos reagentes individualmente, e tenta determinar um modelo matemático simples, que chamamos de lei de velocidade, que descreva como essa variação de concentração se comportará em função do tempo. Para essa aula em especial vimos reações compostas, que mais adiante vamos utilizar para estudar os mecanismos de reação.

RESUMO

Vimos nessa aula três tipos de reações compostas: Reações simultâneas que envolve a formação de um intermediário; Reações Competitivas que relacionam duas reações com os reagentes em comum formando produtos diferentes e Reações Opostas que nos mostra a respeito de reações em equilíbrio e a relação entre a constante de equilíbrio (termodinâmica) com as constantes de velocidade das reações opostas.



PRÓXIMA AULA

Reações Elementares.

REFERÊNCIAS

PILLA, L. Físico-Química I, 1 ed. ,Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1979.

BALL, D.W., Físico Química, Vol 1., São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.

ATKINS, P.W., Physical Chemistry, 6 Ed., Oxford: Oxford University Press, 1998.

ATKINS, P.W., Físico-Química e Fundamentos, 3 Ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.

