

REAÇÕES ELEMENTARES

Camilo Andrea Angelucci

META

Estudar as reações elementares e suas peculiaridades

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

reações Elementares

molecularidade de uma reação química

aproximação da Etapa Determinante de uma reação

aproximação do Estado Estacionário

teoria de Lindemann

PRÉ-REQUISITOS

Conhecer sobre as Leis de Velocidade de reações simples e complexas (Aula 1 e Aula 2)

INTRODUÇÃO

Uma reação elementar é uma reação que ocorre em apenas uma única etapa, sem a formação de intermediários experimentalmente detectáveis. Se nenhum intermediário pode ser detectado assume-se que a reação é elementar. No entanto, deve ter-se sempre em mente que se em trabalhos experimentais revelarem a presença de intermediários que antes não se detectava, a reação que se acreditava ser elementar ocorre na realidade em mais de uma etapa. Por exemplo a reação de formação de ácido iodídrico:



Foi por muito tempo considerada ser elementar. No entanto, acredita-se que a reação agora ocorra em parte por um mecanismo envolvendo uma série de reações elementares:

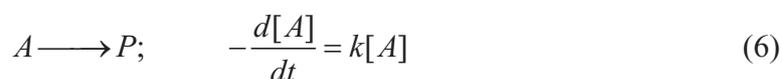


A molecularidade da reação é o número de espécies reagentes (átomos, moléculas, íons, radicais livres) que estão envolvidos em cada evento químico individual. Por exemplo, a conversão de ciclopropano em propileno acredita-se ser elementar, com as moléculas de ciclopropano reagindo em apenas um estagio; a molecularidade é nesse caso unitária, e a reação é dita ser unimolecular. Para a reação elementar:

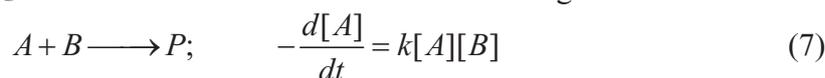


a molecularidade é dois, diz-se então que a reação é bimolecular. É importante enfatizar que a molecularidade está relacionada com o número de espécies detectáveis na reação e que a ordem da reação indica como a reação depende da concentração.

Dessa maneira a Lei de velocidade para uma reação unimolecular é de primeira ordem para o reagente:



Uma reação elementar bimolecular tem uma lei de velocidade de segunda-ordem:



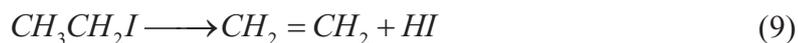
Note que a lei de velocidade é de segunda ordem pois a velocidade é proporcional a velocidade das espécies que reagem, que por sua vez é proporcional as respectivas concentrações.

REAÇÕES UNIMOLECULARES

A maioria das reações elementares são unimolecular ou bimoleculares. As reações unimolecular podem ser isomerização, como



Ou de decomposição:



Ao princípio foi difícil explicar como as moléculas se ativavam em um processo unimolecular. Se a ativação for por colisões entre as moléculas, se suporia que o sistema deveria responder a cinética de segunda ordem. Inicialmente se pensou que as moléculas conseguiam essa energia de ativação pela radiação emitida das paredes do recipiente onde ocorria a reação (béquer, balão, etc), mas essa teoria foi desconsiderada quando se encontrou que as constantes de velocidade não dependem do volume do recipiente onde ocorre a reação.

TEORIA DE LINDEMANN

A primeira explicação para reações unimoleculares foi dada por Lindemann em 1921. Este mecanismo foi posteriormente elaborado por Cyril Hinshelwood:

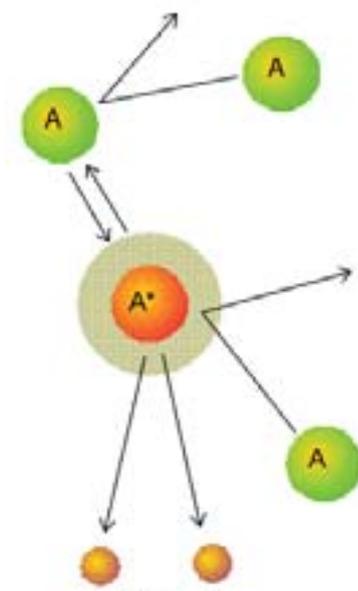
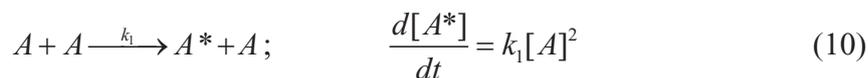


Figura 1: Representação do mecanismo de Lindemann-Hinshelwood para uma reação unimolecular.

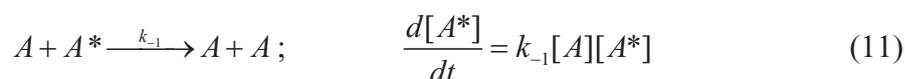
A teoria diz que as moléculas dos reagentes A se ativam (excitam) através de choques com outra molécula de reagente excitada (A^*) que por sua vez é desativada pela colisão com uma outra molécula A ou pode prosseguir a reação por um processo unimolecular para formar os produtos.

O esquema seria inicialmente a ativação:

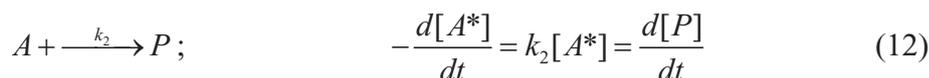


A molécula excitada A^* deve perder seu excesso de energia por:

a) Colisão com uma outra molécula A (sem a formação de produtos):



b) Seguir a reação e formar produtos (P) num processo unimolecular:



A velocidade da reação global é:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*] \quad (13)$$

Se a última etapa unimolecular é lenta o suficiente de modo que se torne a etapa limitante da reação, então a reação global terá cinética de primeira ordem: Isso pode ser demonstrado aplicando a aproximação do estado estacionário para a formação de A^* :

$$\frac{d[A^*]}{dt} \approx 0 \quad (14)$$

Combinando as equações (14) e (13):

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad (15)$$

Isto é, a velocidade de formação de P é dado por:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad (16)$$

Se assumirmos que a velocidade da reação (11) é muito maior que (12), ou seja,

$$v(11) \gg v(12)$$

$$i.e.: -k_{-1}[A][A^*] \gg -k_2[A^*]$$

$$i.e.: k_{-1}[A][A^*] \gg k_2[A^*]$$

$$i.e.: k_{-1}[A] \gg k_2$$

Então a velocidade de formação dos produtos assume a forma de primeira ordem:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \approx \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] \quad (17)$$

Isto é:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]; \quad k \equiv \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (18)$$

Esta ultima equacao so é valida quando $k_{-1}[A] \gg k_2$. Assim, se a concentração de A é reduzida, então esta suposição não é mais válida, e a ao contrário do exemplo anterior teremos $k_{-1}[A] \ll k_2$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \approx \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2} = k_1 [A]^2 \quad (19)$$

Que significa que se nós deixarmos:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{obs}[A] \quad \text{onde} \begin{cases} k_{obs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}; & \text{altas } [A] \\ k_{obs} = k_1 [A]; & \text{baixas } [A] \end{cases} \quad (20)$$

Assim se tomarmos o logartimo em ambos os lados da equação de k_{obs} :

$$\text{altas } [A]: \quad \log k_{obs} = \log \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (21)$$

$$\text{baixas } [A]: \quad \log k_{obs} = \log k_1 + \log [A]$$

Se representarmos graficamente $\log k_{obs}$ frente a $\log [A]$, deveremos ter duas retas onde a altas concentrações a inclinação da reta é zero mostrando que k_{obs} é constante, e para baixas concentrações de A o coeficiente linear é igual a um. Veja Figura 2:

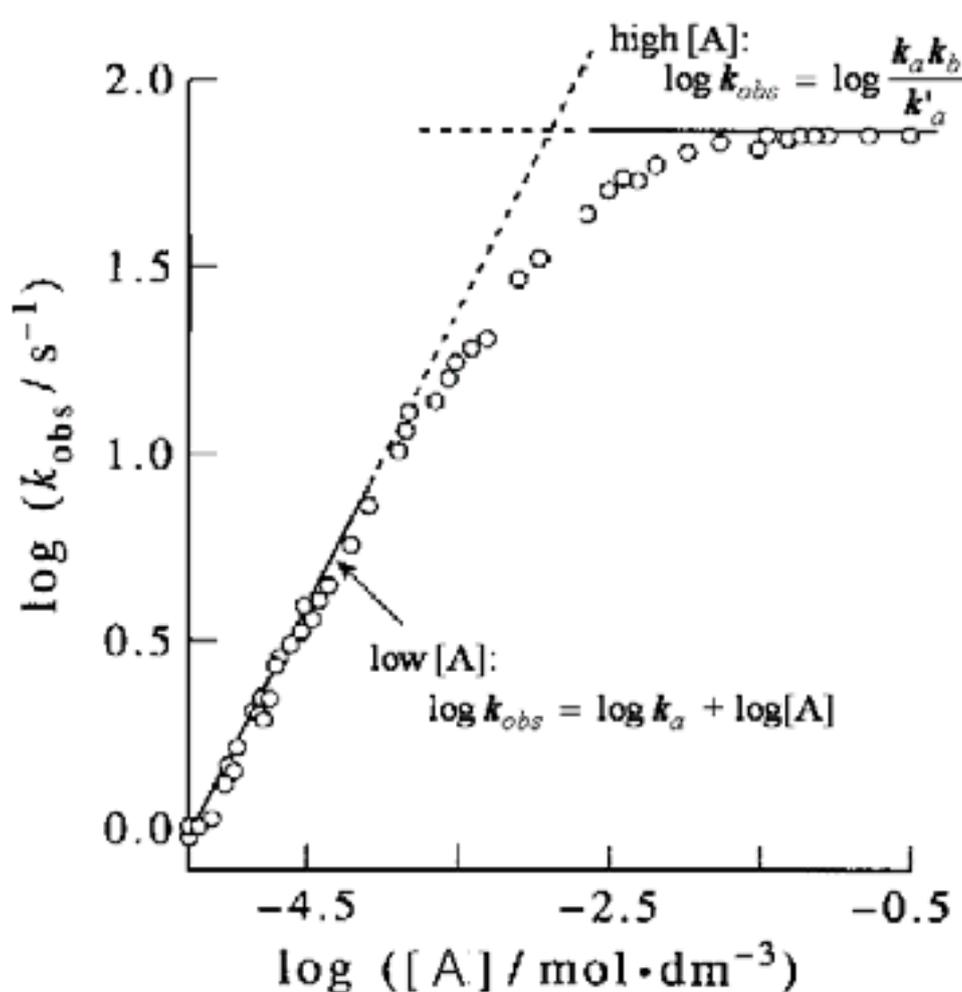


Figura. 2: Gráfico da dependência da concentração frente a constante de velocidade para uma reação unimolecular. (Ref: D. A McQuarrie and J.D. Simon, Physical Chemistry, A molecular Approach, University Science Books, Sausalito, CA, ISBN 0-935702-99-7)

Explicação das leis de Velocidade

A equação cinética observada para uma determinada reação nos proporciona informação a respeito do mecanismo da reação, no sentido de que qualquer mecanismo proposto deve cumprir a equação cinética observada. Geralmente, não é possível uma dedução exata a partir das equações diferenciais de um mecanismo de varias etapas, portanto costuma-se usar um dos seguintes métodos aproximados: (a) aproximação do estado estacionário (b) aproximação da etapa de determinante de uma reação.

APROXIMAÇÃO DO ESTADO ESTACIONÁRIO

Vimos na Aula anterior para reações consecutivas e simultâneas de primeira ordem:



A velocidade das espécies foi dado como

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (23)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (24)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (25)$$

A variação da concentração das espécies em função do tempo é:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (26)$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (27)$$

$$[C] = \frac{[A]_0}{k_2 - k_1} [k_2(1 - e^{-k_1 t}) - k_1(1 - e^{-k_2 t})] \quad (28)$$

A aproximação do estado estacionário admite que, depois de um intervalo de tempo inicial o período de indução durante o qual as concentrações dos intermediários, no caso a formação da espécie B, aumentam a partir de zero, as velocidades de variação das concentrações de todos os intermediários são desprezível mente pequenas durante a maior parte do tempo. Assim podemos considerar:

$$\frac{d[B]}{dt} \approx 0 \quad (29).$$

Quando aplicamos a aproximação ao mecanismo das reações de primeira ordem consecutivas, a equação (24) se torna:

$$0 \approx k_1[A] - k_2[B] \quad (30)$$

Então:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2}[A] \quad (31)$$

Para que esta expressão seja consistente com a equação (29) é necessário que $\frac{k_1}{k_2} \ll 1$, de modo que embora a concentração de A dependa do tempo, a variação de [B] em função do tempo seja desprezível. Fazendo a substituição desse valor de [B] em (25) a equação se torna:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \approx k_1[A] \quad (32)$$

E vemos que se [C] se forma numa reação de primeira ordem de decaimento de A, com constante de velocidade k_1 que é a etapa mais lenta, a solução pode ser escrita como:

$$[C] = (1 - e^{-k_1 t})[A]_0 \quad (33)$$

A Figura 3 compara as soluções aproximadas aqui com a solução exata obtida na Aula anterior.

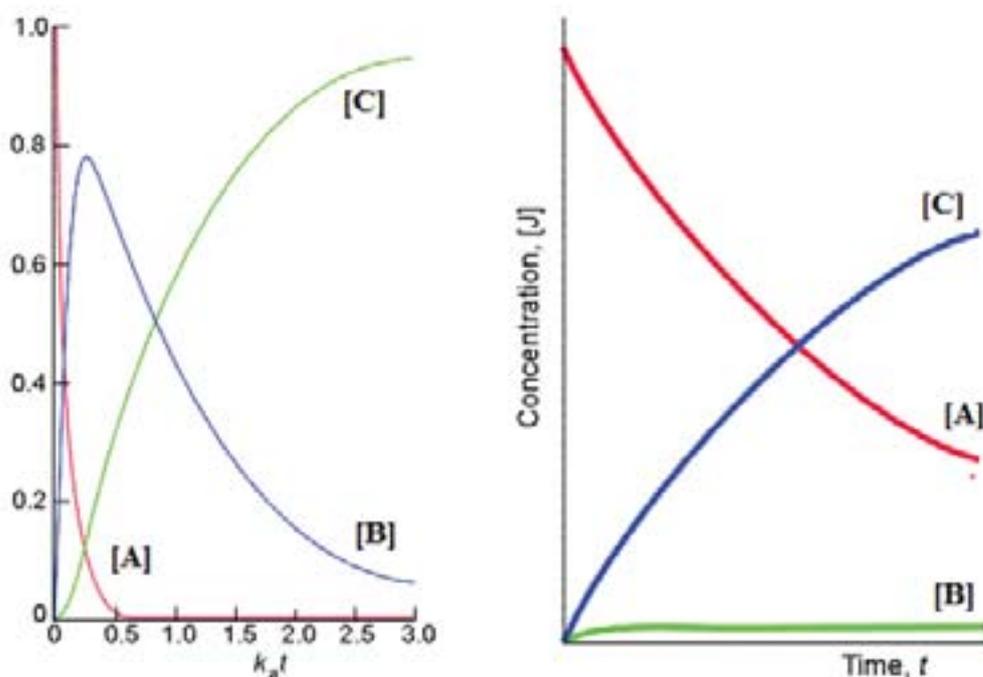


Figura 3: Concentração frente ao tempo para dois casos limites. O primeiro onde $k_1 \gg k_2$ e o segundo onde $k_2 \gg k_1$.

APROXIMAÇÃO DA ETAPA DETERMINANTE DA REAÇÃO

Na aproximação da etapa determinante (também chamada de etapa limitante da reação) o mecanismo da reação se supõe que consta de uma ou mais reações reversíveis que permanecem próximas ao equilíbrio durante a maior parte da reação, seguida por uma etapa limitante relativamente lenta, a qual, por sua vez, é seguida por uma ou mais reações rápidas.

Como exemplo vamos considerar o seguinte mecanismo, composto de reações elementares:



Onde se supõe que a etapa 2 ($B \rightleftharpoons C$) é a limitante da reação. Quando admitimos a etapa limitante supomos então que a constante de velocidade da reação inversa k_{-1} é muito maior que k_2 , ($k_{-1} \gg k_2$). A velocidade lenta de $B \rightarrow C$, quando comparada com $B \rightarrow A$ assegura que a maioria das moléculas de B se convertem em A antes de produzir C, assegurando assim que a etapa 1 permaneça próximo ao equilíbrio ($A \rightleftharpoons B$). Além dessa suposição, deve cumprir a seguinte relação: $k_3 \gg k_2$ e $k_3 \gg k_{-2}$, para assegurar que a etapa 2 atua como um “funil” e que o produto D se forme rapidamente a partir de C.

A reação global será então controlada pela etapa limitante $B \rightarrow C$, e uma vez que estamos examinando a velocidade direta de formação de D a partir de A ($A \rightarrow D$), temos que supor que: $k_2[B] \gg k_{-2}[C]$.

Durante os primeiros momentos da reação, a concentração de C será baixa quando comparada a B, cumprindo a condição anterior. Dessa maneira desconsideramos a reação inversa da etapa 2. Uma vez que a etapa que controla a velocidade foi considerada irreversível, as etapas rápidas se tornam irrelevantes e se elas são reversíveis ou não. A equação cinética dependerá somente da natureza do equilíbrio entre a etapa que precede a etapa limitante e ela própria.

CONCLUSÃO

Neste capítulo tivemos a oportunidade de estudar as reações elementares e qual sua relação com a molecularidade de uma reação. Em especial vimos uma das teorias para uma cinética que unimolecular (Teoria de Lindemann) e a partir de duas aproximações: Aproximação do Estado Estacionário e Aproximação da Etapa Determinante pode explicar a lei de velocidade cinética.



RESUMO

Vimos que o mecanismo de reação é a seqüência de etapas elementares envolvidas numa reação e que a molecularidade de uma reação elementar é o número de moléculas que se juntam para reagir. Uma reação elementar unimolecular tem cinética de primeira ordem; uma reação elementar bimolecular tem cinética de segunda ordem. A etapa determinante da velocidade de uma reação química é a etapa mais lenta em um mecanismo de reação que controla a velocidade global.



PRÓXIMA AULA

Atividades sobre as aulas 01 , 02 e 03.

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.