

Escola de Engenharia de Lorena - USP

Cinética Química – Capítulo 02 - Reações Não Elementares

1 – Introdução

Muitas reações químicas ocorrem em mais de uma etapa, e quando isto ocorre os expoentes das concentrações na lei de velocidade, em geral, não guardam qualquer relação com os coeficientes estequiométricos na equação química balanceada. Isto ocorre devido ao fato da equação química global não fornecer nenhuma informação com relação ao mecanismo da reação. Por mecanismo de uma reação entenda-se a maneira detalhada, etapa por etapa, o através da qual os reagentes se transformam em produtos.

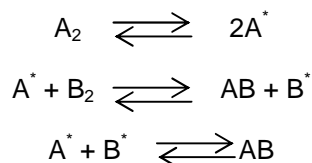
2 - Intermediários Ativos

A partir da constatação experimental que muitas reações químicas não podiam ser analisadas de forma simplificada a partir de dados experimentais, verificou-se no início do século XX a necessidade de criar uma base teórica para a Cinética Química que possibilitasse o estudo de tais reações.

Portanto, para explicar a cinética das reações não elementares supõe-se que no íntimo desta reação deveriam existir "formas intermediárias ativas" que explicariam teoricamente a maneira como a reação ocorria.

As formas intermediárias ativas são radicais, íons ou moléculas que não são detectadas de uma maneira simples em uma análise do meio reacional e que explicam o comportamento das reações químicas não elementares.

Portanto, a partir da "criação teórica" destes intermediários ativos, é possível para uma determinada reação química não elementar postular uma série de estágios elementares que permitam explicar a sua cinética. Por exemplo, temos a seguinte reação química: $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$. Pode-se postular que a mesma ocorre de acordo com um mecanismo, tal como:

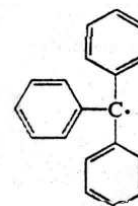


Este mecanismo proposto é, então, analisado em função de observações experimentais, a fim de assegurar que expressa, de fato, a reação química, etapa por etapa.

Os asteriscos se referem as "formas intermediárias ativas" não observadas.

Os intermediários ativos mais usuais podem ser agrupados de uma forma simples, da maneira a seguir:

A - Radicais Livres. Átomos livres ou fragmentos moleculares estáveis contendo um ou mais elétrons não emparelhados são chamados radicais livres. O elétron não emparelhado é indicado por um ponto a direita do átomo na representação estrutural da molécula. Alguns radicais livres são relativamente estáveis, como o trifenil-metil (mostrado ao lado) mas, como regra geral, são instáveis e extremamente reativos, como, por exemplo: CH_3 , C_2H_5 , I , $HCCl_3$



B- Íons e substâncias polares. Átomos carregados eletricamente moléculas ou fragmentos moleculares, como



são chamados íons e podem atuar como intermediários ativos nas reações.

C- Moléculas. Por exemplo, uma reação em série, do tipo $A \rightarrow R \rightarrow S$, na qual o produto R é muito reativo, terá seu tempo de vida médio muito pequeno e sua concentração na mistura reacional será extremamente baixa. Nessas condições, R pode ser considerado como um intermediário ativo.

D- Complexos de transição. As numerosas colisões entre as moléculas reagentes resultam numa ampla distribuição de energia entre as moléculas. Isso pode resultar em ligações tensionadas, formas moleculares instáveis, que podem se decompor em outros produtos ou, por meio de colisões posteriores, regenerar moléculas no estado normal. Tais formas instáveis são chamadas de complexos de transição.

Até há pouco tempo, os intermediários ativos representavam elementos hipotéticos para explicação racional de certas ocorrências cinéticas, sem evidências diretas de sua real existência. Recentemente, entretanto,

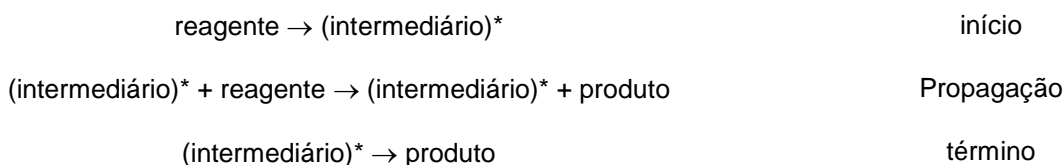
Escola de Engenharia de Lorena - USP

Cinética Química – Capítulo 02 - Reações Não Elementares

com o desenvolvimento de técnicas experimentais mais sensíveis (análises espectroscópicas de alta resolução e congelamento de reações em baixas temperaturas), a existência de muitos radicais livres foi diretamente verificada. Atualmente, tais substâncias explicam numerosas reações.

3 – Tipos de Reações Não-Elementares

As reações não elementares que apresentam as formas intermediárias ativas, normalmente são reações em cadeia, nas quais um intermediário ativo é formado na primeira reação, chamada etapa de iniciação. Em seguida, ataca o reagente, formando um produto e outros intermediários na chamada etapa de propagação. Ocasionalmente o intermediário ativo pode ser consumido na etapa final do encadeamento. Desse modo,



A característica essencial da reação em cadeia é a etapa de propagação. Nessa etapa, o intermediário não é consumido, mas atua como catalisador do processo de conversão. Assim sendo, cada molécula do intermediário pode catalisar uma longa cadeia de reações, antes de ser destruídas.

4 – Princípios do Estado Estacionário

Os intermediários ativos, usualmente, não tem a sua presença detectada no meio reacional. Isto ocorre, pois os mesmos estão presentes no meio reacional em quantidades muito pequenas ou porque ao se formarem imediatamente se decompõe, possuindo portanto uma altíssima velocidade de formação e também uma altíssima velocidade de decomposição.

Devido a um desses dois fatores, podemos sem erro apreciável considerar que a velocidade global de um intermediário ativo é nula. Este é o chamado Estado Estacionário Aproximado.

Tal aproximação é necessária nos tratamentos matemáticos, sendo justificada pela coerência entre os resultados previstos e os obtidos.

5- Ensaio com Modelos Cinéticos

Dois problemas dificultam a pesquisa do mecanismo correto de uma reação. Primeiro, a reação pode apresentar mais de um mecanismo, com radical livre e intermediário iônico, cujas velocidades relativas se modificam com as condições da reação. Segundo, mais de um mecanismo pode ser enquadrado numa determinada observação cinética. A resolução de tais problemas é difícil e requer profundos conhecimentos químicos das substâncias envolvidas.

Para testar a veracidade de um mecanismo teórico envolvendo uma seqüência de reações elementares, devemos confrontar as expressões teóricas da velocidade com as relações empíricas obtidas.

O procedimento a seguir é um bom roteiro para permitir de uma forma geral qualquer dedução deste tipo:

Primeiro Passo: Expressar a velocidade do componente *i* que se deseja determinar em função da velocidade do mesmo em cada etapa elementar do mecanismo que se tem, pois a velocidade global deste componente *i* será a soma das velocidades de transformação do citado componente em cada uma das reações elementares, ou seja:

$$\text{velocidade global} = \sum \text{velocidades das etapas elementares}$$

Segundo Passo: Fazer a mesma sistemática acima para os intermediários ativos *e*, então, aplicar a aproximação do estado estacionário.

Terceiro Passo: A partir da aplicação da aproximação do estado estacionário, expressar as concentrações dos intermediários ativos em função dos demais componentes da reação.

Quarto Passo: Eliminar as concentrações dos intermediários ativos da equação de velocidade do componente *i*, a partir da substituição dos mesmos pelas equações encontradas no terceiro passo.

Escola de Engenharia de Lorena - USP

Cinética Química – Capítulo 02 - Reações Não Elementares

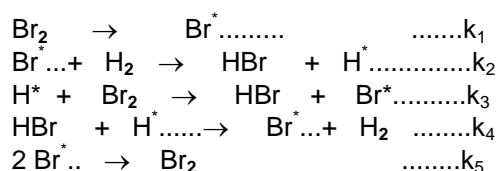
Exercício Complementar a Teoria

A reação $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$ teve a sua lei de velocidade sugerida por M. Bodenstein e S.C. Lind em 1906 que foi a seguinte :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + m \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

onde k e m são constantes e os parênteses são empregados para indicar as concentrações molares das espécies químicas participantes da reação.

Esta equação de velocidade somente foi explicada em 1919, quando J.A.Christiansen, K.F.Herzfeld e M.Polanyi propuseram o mecanismo correto :



Verifique se o mecanismo realmente é coerente com a equação de velocidade