

Mecanismos de Reação

Gabriel Braun



21.1	As reações elementares	1
21.1a	Os mecanismos de reação	1
21.1b	As leis de velocidade das reações elementares	1
21.2	As reações complexas	2
21.2a	As reações reversíveis	2
21.2b	As reações paralelas	3
21.2c	As reações sequenciais	4
21.2d	As reações em cadeia	5
21.3	A combinação das leis de velocidade	6
21.3a	A aproximação do pré-equilíbrio	6
21.3b	A aproximação do estado estacionário	7

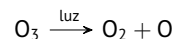
NOTA DE BOA PRÁTICA

- As equações químicas das reações elementares são escritas sem os símbolos de estado. Elas são diferentes da equação química total porque elas mostram como átomos e moléculas isolados tomam parte na reação.
- Coefficientes estequiométricos não são usados para reações elementares. Em vez disso, para enfatizar que um processo específico envolvendo moléculas isoladas está sendo descrito, a fórmula de uma espécie aparece o número necessário de vezes, como $O_2 + O_2$, não $2 O_2$.

A molecularidade

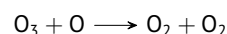
Reações elementares são classificadas pela **molecularidade**, o número de moléculas de reagentes, átomos ou íons que tomam parte em uma determinada reação.

- A equação da primeira etapa proposta no mecanismo em duas etapas da decomposição do ozônio é um exemplo de **reação unimolecular**. Apenas uma molécula de reagente está envolvida. Neste caso, uma molécula de ozônio adquire energia da luz do sol e vibra tão intensamente que se quebra.



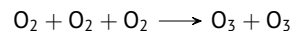
A molecularidade de uma reação unimolecular é 1.

- Na segunda etapa do mecanismo, o átomo de O produzido pela dissociação de O_3 ataca outra molécula de O_3 . Essa reação elementar é um exemplo de **reação bimolecular**:



A molecularidade de uma reação bimolecular é 2.

- A reação elementar *hipotética* de formação do ozônio a partir do O_2 é um exemplo de **reação trimolecular**:



Essa etapa requer a colisão simultânea de três moléculas. As reações trimoleculares são muito pouco comuns, porque é muito pouco provável que ocorra a colisão simultânea de três moléculas em condições normais.

Muitas reações ocorrem a partir de uma série de reações elementares. A molecularidade indica quantas partículas de reagentes estão envolvidas em uma reação elementar.

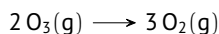
21.1 As reações elementares

Saber como uma reação ocorre em nível molecular responde a muitas questões importantes. Por exemplo, quais são os eventos moleculares que ocorrem na conversão de ozônio em oxigênio ou transformam a mistura de combustível e ar em dióxido de carbono e água quando ela sofre ignição em um motor? Nesta seção, vamos analisar como reações complexas são descritas em termos de eventos elementares.

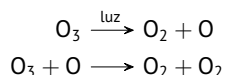
21.1a Os mecanismos de reação

Exceto pelas reações mais simples, as reações são, de modo geral, o resultado de várias etapas denominadas **reações elementares**. Cada reação elementar descreve um evento distinto no avanço de uma reação, com frequência a colisão entre partículas. Para entenderem como uma reação se desenvolve, os químicos propõem um **mecanismo de reação**, isto é, uma sequência de reações elementares que descreve as modificações que eles acreditam que estejam ocorrendo à medida que os reagentes se transformam em produtos.

Por exemplo, a decomposição do ozônio sob ação de radiação solar acontece conforme a equação química total:



Acredita-se que a reação ocorre via um mecanismo envolvendo duas etapas elementares:

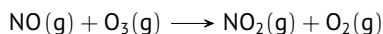


O átomo de O é um **intermediário de reação**, uma espécie que desempenha uma função na reação, mas que não aparece na equação química da reação total. Ela é produzida em uma etapa e consumida em uma etapa posterior. As duas equações das reações elementares são adicionadas para dar a reação total da reação. Isso é válido para qualquer mecanismo proposto: a soma das reações elementares precisa ser igual à equação química da reação total.

21.1b As leis de velocidade das reações elementares

Como uma reação elementar mostra como aquela etapa da reação ocorre, podemos escrever sua lei de velocidade a partir de sua equação química, com cada potência da concentração na equação da velocidade sendo igual ao número de partículas de um dado tipo que participam da etapa.

- Por exemplo, para a reação elementar bimolecular:



Uma molécula de NO colide com uma molécula de O₃. Como o número de colisões é proporcional à concentração de cada reagente, e a velocidade da reação é:

$$v = k_r[\text{NO}][\text{O}_3]$$

A reação é de primeira ordem em relação a cada reagente e de segunda ordem total.

- Para a reação elementar unimolecular:



O reagente simplesmente se quebra em pedaços e velocidade é proporcional ao número de moléculas do reagente:

$$v = k_r[\text{N}_2\text{O}_4]$$

A reação é de primeira ordem.

ATENÇÃO

Se a reação não é elementar, não é possível escrever sua lei de velocidade conhecendo apenas a equação química total.

Se a lei de velocidade determinada experimentalmente for complexa, ou não corresponder à estequiometria geral, então esta é uma forte indicação de que a reação não é elementar. Por outro lado, mesmo que a lei de velocidade determinada experimentalmente seja simples, não significa necessariamente que a reação ocorra de maneira simples. Por exemplo, a reação:



tem a lei de velocidade simples $v = k_r[\text{N}_2\text{O}_5]$. No entanto, essa reação envolve várias etapas e vários intermediários.

EX. 21.1 Determinação da lei de velocidade para uma reação elementar

Apresente a lei de velocidade das reações elementares:

- $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Br}^-$
- $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$
- $2 \text{C}_5\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12}$

Etapa 1. Escreva a lei de velocidade com a ordem igual ao número de partículas que participam da reação.

- $v = k_r[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$
- $v = k_r[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]$
- $v = k_r[\text{C}_5\text{H}_6]^2$

PONTO PARA PENSAR

Qual você espera que seja a lei de velocidade para o processo de conversão do milho em pipoca?

Para uma reação elementar, a ordem é igual à molecularidade, o número de partículas de reagentes que participam da reação.

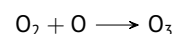
21.2 As reações complexas

Em um mecanismo de reação, é frequente que o produto de uma reação elementar seja um reagente para outra reação elementar. Se este for o caso, a velocidade da segunda reação deve depender da velocidade da primeira, pois esta determina a concentração do reagente para a segunda reação. Nesta seção, vamos analisar como essas velocidades estão conectadas em alguns casos simples de reações complexas, e quais são as consequências para a velocidade geral da reação. Isso nos levará a introduzir o importante conceito da etapa limitante da velocidade de uma reação complexa.

21.2a As reações reversíveis

Qualquer reação direta é acompanhada, em princípio, pela reação inversa correspondente. Assume-se que, ao ir dos produtos para os reagentes, as moléculas seguem a mesma transformação quando vão dos reagentes para os produtos, mas na direção oposta. Isso é chamado de **princípio da reversibilidade microscópica**.

Assim, a decomposição unimolecular de O₃ na primeira etapa do mecanismo de decomposição do ozônio é acompanhada pela reação de formação:

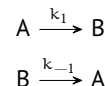


O inverso da reação da etapa 1 é bimolecular. Do mesmo modo, o ataque bimolecular de O a O₃ na segunda etapa é acompanhado pela reação inversa:



Essas duas equações se somam para dar o inverso da equação total, $3 \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2 \text{O}_3\text{(g)}$. As reações direta e inversa fornecem, em conjunto, um mecanismo para alcançar o equilíbrio dinâmico entre reagentes e produtos no processo total.

A Fig. 21.1 mostra como a concentração do reagente A e do produto B variam com o tempo para uma reação reversível unimolecular:



Inicialmente, as concentrações de A e B variam com o tempo. Após um tempo suficientemente longo, o estado de equilíbrio é atingido, o ponto em que as concentrações de A e B permanecem constantes desde que o sistema não seja perturbado.

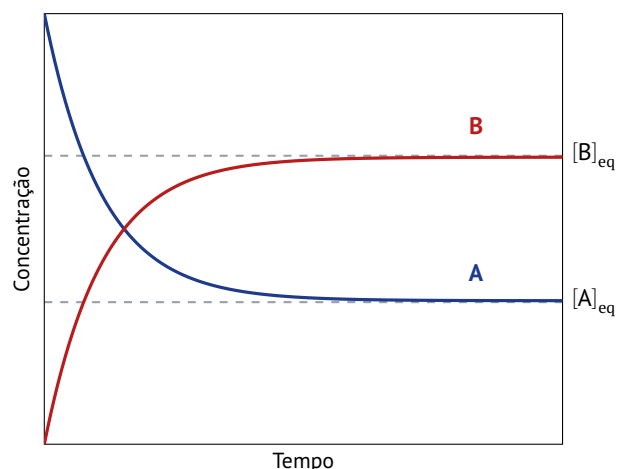


FIG. 21.1 Variação das concentrações de A e B em função do tempo para o caso de uma reação reversível de primeira ordem. Quando o equilíbrio é atingido, as concentrações de A e B não variam com o tempo. A razão entre $[\text{A}]_{\text{eq}}$ e $[\text{B}]_{\text{eq}}$, as concentrações no equilíbrio, é dada pela constante de equilíbrio.

A Fig. 21.2 mostra como variam as velocidades das reações direta e inversa ao longo do tempo para uma reação elementar reversível unimolecular.

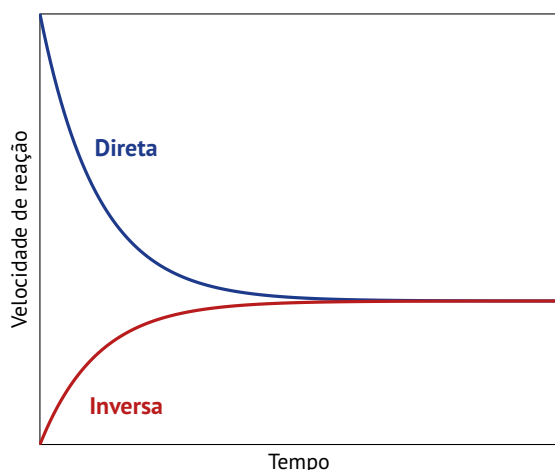


FIG. 21.2 Variação das taxas de reação direta e inversa em função do tempo para o caso de uma reação reversível de primeira ordem. No equilíbrio, as taxas de reação direta e inversa são iguais.

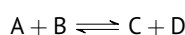
Quando o equilíbrio é atingido, as velocidades das reações totais diretas e inversas e as velocidades de cada par de reações individuais diretas e inversas em determinada etapa do mecanismo são idênticas.

As constantes de velocidade e a constante de equilíbrio

Como as velocidades são funções de constantes de velocidade e de concentrações, é possível encontrar uma relação entre as constantes de velocidade das reações elementares e as constantes de equilíbrio da reação total.

DEM. 21.1 Relação entre as constantes de velocidade e a constante de equilíbrio

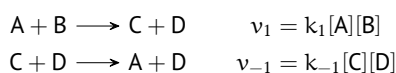
Para deduzir a relação entre as constantes de velocidade e as constantes de equilíbrio, devemos lembrar que para uma reação química em solução:



A constante de equilíbrio em termos das concentrações é:

$$K_c = \frac{[C]_{eq}[D]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}}$$

Suponha que experimentos mostraram que as reações direta e inversa são reações elementares de segunda ordem. Neste caso, as leis da velocidade são:



No equilíbrio, as duas velocidades são iguais. Portanto:

$$k_1[A]_{eq}[B]_{eq} = k_{-1}[C]_{eq}[D]_{eq}$$

A comparação dessa expressão com a expressão da constante de equilíbrio mostra que:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{eq}[D]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} = K_c$$

O cálculo mostra que, para uma reação em uma única etapa, a constante de equilíbrio K_c da reação direta está relacionada às constantes de velocidade das reações elementares direta, k_1 , e inversa, k_{-1} , pela expressão:

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (21.1)$$

Essa equação é válida quando a reação ocorre em uma única etapa em cada direção. Se uma reação tem um mecanismo complexo, então um argumento semelhante ao da reação de etapa única permite concluir que a constante de equilíbrio total está relacionada às constantes de velocidade como:

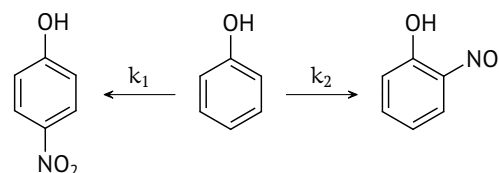
$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \times \frac{k_2}{k_{-2}} \times \dots \quad (21.2)$$

Em que k_1, k_2, \dots são as constantes de velocidade das reações elementares diretas e k_{-1}, k_{-2}, \dots são as constantes de velocidade das reações elementares inversas.

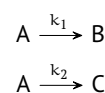
A constante de equilíbrio de uma reação reversível é igual à razão entre o produto das constantes de velocidade diretas e o produto das constantes de velocidade inversas.

21.2b As reações paralelas

É comum que um mesmo reagente possa participar de diferentes reações, levando à formação de produtos distintos. Por exemplo, a reação de nitração do fenol, pode gerar tanto orto-nitrofenol quanto para-nitrofenol:



Considere o caso simples em que a substância A pode reagir formando um produto de interesse B ou um subproduto C, por reações unimoleculares irreversíveis:



A Fig. 21.3 mostra como as concentrações de A, B e C variam no tempo neste cenário. Cada reação possui constante de velocidade diferente, o que influencia na distribuição dos produtos finais.

A seletividade

A **seletividade**, S , expressa a razão entre a taxa de formação do produto de interesse e a taxa de formação de produtos secundários:

$$S = \frac{v_{\text{produto de interesse}}}{v_{\text{produto secundário}}} \quad (21.3)$$

Por exemplo, para a competição entre a formação do produto de interesse B e o produto secundário C, por processos de mesma ordem com constantes de velocidade k_1 e k_2 , a seletividade é:

$$S_{B/C} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]}{[C]}$$

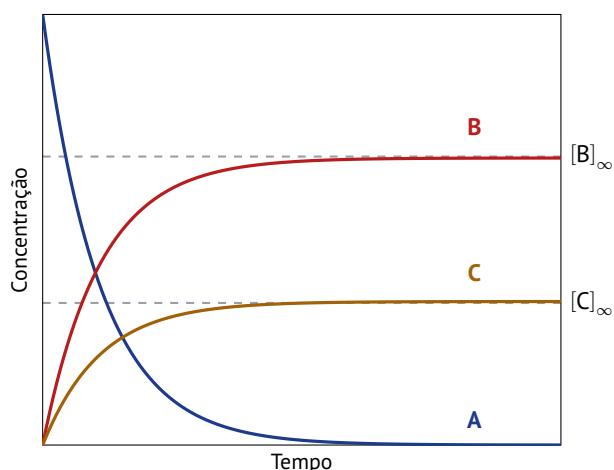


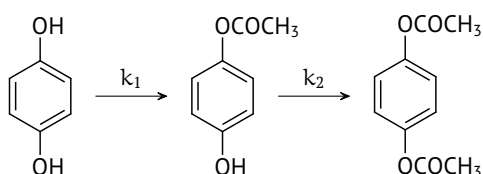
FIG. 21.3 Variação das concentrações de A, B e C em função do tempo para o caso de reações paralelas em que A pode ser convertido em B e C por reações de primeira ordem. A razão entre as quantidades de B e C formados é função das constantes de velocidade.

Quando as reações são de mesma ordem, a razão entre a quantidade dos produtos formada ao longo do processo permanece constante, e só depende das constantes de velocidade.

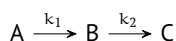
A seletividade é o parâmetro usado para determinar a distribuição dos produtos quando ocorrem reações paralelas.

21.2c As reações sequenciais

Nas reações sequenciais o produto de uma reação elementar é o intermediário, e funciona como reagente de uma reação elementar subsequente. Um exemplo é a acetilação do 1,4-dihidroxibenzeno, usando anidrido etanoico, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Os grupos hidroxila são acetilados em duas etapas sequenciais:



Para simplificar ao máximo, vamos considerar duas reações sequenciais de primeira ordem. Na primeira, o reagente A se torna B, que então reage para dar C:



Neste esquema, B pode ser descrito como um intermediário. As constantes de velocidade para as duas etapas são k_1 e k_2 .

A Fig. 21.4 mostra alguns gráficos de como essas concentrações mudam para três combinações diferentes de constantes de velocidade.

A etapa determinante da velocidade

O gráfico (a) da Fig. 21.4 mostra o caso em que a constante de taxa para a primeira etapa, $A \rightarrow B$, é dez vezes maior do que para a segunda etapa, $B \rightarrow C$. No início da reação, a concentração de A cai rapidamente para zero, um decaimento que é espelhado por um aumento no intermediário B. Em seguida, em uma escala de tempo mais longa, a concentração de B cai para zero à medida que a concentração do produto C aumenta continuamente.

FIG. 21.4 Variação das concentrações de A, B e C com o tempo para o caso de reações sequenciais de primeira ordem com constantes de velocidade k_1 e k_2 . Em (a), o crescimento do produto C espelha o decaimento do intermediário B a etapa 2 (de B para C) é a etapa limitante da velocidade. Em (c), o crescimento de C espelha o decaimento de A a etapa 1 (de A para B) é a etapa limitante da velocidade.

Nossa interpretação do que está acontecendo aqui é que, como a primeira etapa tem uma constante de taxa muito maior do que a segunda etapa, A é quase completamente convertido em B antes que haja tempo para que muito de B seja convertido em C. Uma vez que esta fase inicial termina, o que temos é apenas a conversão mais lenta de B para C.

Observe no gráfico como, com o avanço do tempo, o decaimento de B passa a ser espelhado pelo aumento de C. A segunda etapa é descrita como a **etapa determinante da velocidade** neste caso. É descrita assim porque é a etapa mais lenta da sequência e, portanto, estabelece um limite na taxa de formação do produto C.

O QUE ESTA OBSERVAÇÃO REVELA?

- A etapa elementar mais lenta de uma sequência de reações que controla a velocidade total de formação de produtos é chamada de **etapa determinante da velocidade** da reação.
- Uma etapa determinante da velocidade é como uma barca lenta no trajeto entre duas cidades. A velocidade com a qual o tráfego chega a seu destino é controlada pela velocidade com a qual os veículos são transportados na água, porque essa parte da viagem é muito mais lenta do que as demais.
- As etapas que seguem a etapa determinante da velocidade ocorrem assim que o intermediário se forma e têm efeito desprezível sobre a velocidade total. Portanto, elas podem ser ignoradas quando se escreve a lei de velocidade total do mecanismo.

No gráfico (c) da Fig. 21.4 temos a situação oposta, em que a constante de velocidade para a segunda etapa é muito maior do que para a primeira etapa. Vemos que pouco do intermediário B é formado e que o aumento do produto final C espelha o decaimento do reagente A. O que está acontecendo aqui é que no momento em que qualquer intermediário B é formado, ele reage rapidamente para dar o produto final C. Como resultado, pouco B se acumula e a queda de A é espelhada pelo aumento de C. Neste caso, é a primeira reação que é a etapa determinante da velocidade.

O gráfico (b) da Fig. 21.4 é para o caso em que as constantes de velocidade são iguais. Podemos ver claramente como a maneira pela qual as concentrações variam é intermediária entre o comportamento em (a) e (c). Observe que o aumento do produto C não espelha simplesmente a queda na concentração de A ou B.

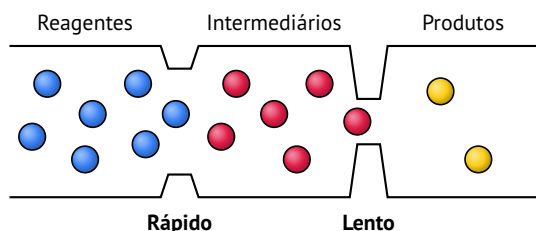
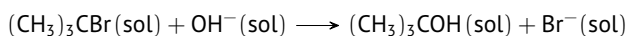
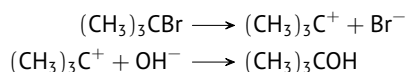


FIG. 21.5 O gargalo que representa a etapa determinante da velocidade na figura é como uma barca que não pode dar conta do tráfego intenso de uma rodovia.

Nos casos simples, a etapa determinante da velocidade pode ser identificada considerando-se a lei de velocidade obtida em laboratório. Por exemplo, a reação:



ocorre em um solvente com a lei de velocidade $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$. Um possível mecanismo de duas etapas para a reação é:



Nesse mecanismo, a lei de velocidade da primeira etapa é idêntica à lei de velocidade experimental. Como a reação é de ordem zero em OH^- , a concentração do íon hidróxido não afeta a velocidade, e podemos supor que a primeira etapa no mecanismo é a etapa lenta. Assim que $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ se forma, é imediatamente convertido em álcool.

ATENÇÃO

- Embora as leis de velocidade calculada e experimental possam ser as mesmas, o mecanismo proposto pode estar incorreto.
- As informações cinéticas podem somente apoiar uma proposta de mecanismo. Elas não podem provar que um mecanismo é correto.

As reações controladas por difusão

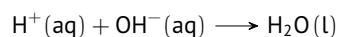
Na fase gasosa, as moléculas se movem em alta velocidade e, como resultado, colidem frequentemente umas com as outras. Em solução, o cenário é bem diferente. A densidade é muito maior do que em um gás, então as moléculas estão agrupadas de forma muito mais compacta — não há muito espaço entre elas. Em concentrações moderadas, a maior parte da solução é solvente, de modo que as moléculas de soluto estão completamente rodeadas por moléculas de solvente. Como resultado do movimento térmico, há colisões frequentes entre uma molécula de soluto e as moléculas de solvente que a rodeiam.

Experimentos indicam que uma molécula de soluto provavelmente sofrerá muitas colisões com as moléculas de solvente que estão nas proximidades imediatas. Diz-se que essas moléculas formam uma **gaiola de solvente**. Eventualmente, como resultado da agitação térmica, o soluto *rompe* o solvente circundante, mas, ao fazer isso, simplesmente se encontra rodeado por outro grupo de moléculas de solvente. A molécula de soluto então experimenta muitas colisões com as moléculas de solvente que formam a nova gaiola. Ao saltar de gaiola em gaiola dessa maneira, uma molécula de soluto é capaz de se mover através da solução, um processo chamado de **difusão**.

Para que duas moléculas de soluto reajam, elas precisam primeiro se aproximar o suficiente para interagir, o que significa que elas devem se encontrar na mesma gaiola de solvente. Uma vez na mesma gaiola, elas sofrerão muitas colisões entre si (e com as moléculas de solvente). Se as colisões forem suficientemente energéticas, as moléculas podem reagir, assim como na fase gasosa.

Portanto, há duas etapas distintas em uma reação em solução. Em primeiro lugar, pelo processo de difusão, as moléculas precisam se unir na mesma gaiola de solvente. Em segundo lugar, elas precisam reagir. Para a maioria das reações que discutiremos, a etapa lenta é a reação em si. No entanto, há algumas reações que são tão rápidas, uma vez que as moléculas estão na mesma gaiola de solvente, que sua taxa geral é limitada pela rapidez com que as moléculas reagentes se difundem juntas.

As reações em que a etapa de difusão é a etapa determinante da velocidade são chamadas de **reações controladas por difusão**. A reação controlada por difusão mais conhecida é a entre H^+ e OH^- em solução aquosa:



Embora o cenário que acontece em uma reação em solução seja bem diferente do que acontece em fase gasosa, a cinética resultante é essencialmente a mesma. Para uma reação elementar envolvendo duas espécies A e B, a chance de elas se encontrarem em solução é proporcional às suas concentrações, assim como acontece na fase gasosa. A lei de velocidade esperada é, portanto, $v = k[\text{A}][\text{B}]$, como antes.

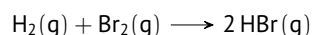
A etapa elementar mais lenta de um mecanismo é a etapa que determina a velocidade da reação global.

21.2d As reações em cadeia

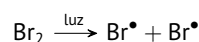
Algumas reações, como as que ocorrem em explosões ou em processos de polimerização de plásticos, são **reações em cadeia**. Em uma reação em cadeia, um intermediário muito reativo reage para produzir outro intermediário muito reativo que, por sua vez, reage para produzir outro e assim por diante.

Em muitos casos, o intermediário de reação — que nesse contexto é chamado de **propagador da cadeia** — é um radical (uma espécie com um elétron desemparelhado), e a reação é chamada de **reação em cadeia via radicais**. Em uma reação em cadeia via radicais, um radical reage com uma molécula para produzir outro radical, que, por sua vez, ataca outra molécula e assim por diante.

Por exemplo, a formação de HBr ocorre em uma reação em cadeia:



Os propagadores de cadeia são átomos de hidrogênio (H^\bullet) e de bromo (Br^\bullet). A primeira etapa de qualquer reação em cadeia é a **iniciação**, a formação dos propagadores de cadeia a partir de um reagente. Calor ou luz são frequentemente usados para gerar os propagadores de cadeia:



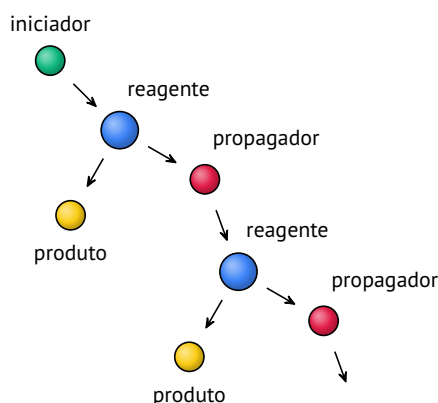
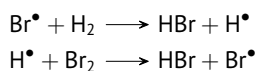
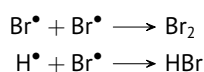


FIG. 21.6 Em uma reação em cadeia, o produto de uma etapa é o reagente, muito reativo, da etapa seguinte, que, por sua vez, produz espécies reativas que podem participar de etapas subsequentes da reação.

Uma vez formados os propagadores, a cadeia se propaga, isto é, um propagador reage com uma molécula do reagente para produzir outro propagador. As reações elementares para a **propagação** em cadeia são:

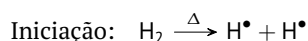


Os propagadores de cadeia — nesse caso, radicais — produzidos nessas reações podem atacar outras moléculas de reagentes (moléculas de H_2 e de Br_2), permitindo, assim, que a cadeia continue. A reação elementar que termina a cadeia, um processo chamado de **terminação**, ocorre quando dois propagadores se combinam para formar produtos. Dois exemplos de reações de terminação são:



É possível esperar reações explosivas quando ocorre **ramificação de cadeia**, isto é, quando mais de um propagador de cadeia se forma na etapa de propagação.

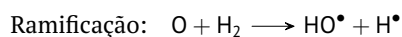
O estalo característico que ocorre quando uma mistura de hidrogênio e oxigênio é incendiada é consequência da ramificação de cadeia. Os dois gases se combinam em uma reação em cadeia via radicais na qual a etapa de iniciação pode ser a formação de átomos de hidrogênio:



Após o início da reação, formam-se dois novos radicais pelo ataque de um átomo de hidrogênio a uma molécula de oxigênio:



Dois radicais também são produzidos quando o átomo de oxigênio ataca uma molécula de hidrogênio:



Como resultado desses processos de ramificação, a cadeia produz um grande número de radicais que podem participar de muitas outras etapas de ramificação. A velocidade da reação cresce rapidamente e uma explosão, típica de muitas reações de combustão, pode ocorrer.

As reações em cadeia se iniciam com a formação de um intermediário reativo que propaga a cadeia e terminam quando dois radicais se combinam. As reações em cadeia nas quais ocorre ramificação podem ser explosivamente rápidas.

21.3 A combinação das leis de velocidade

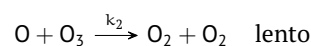
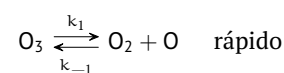
Para verificar se um mecanismo proposto concorda com os dados experimentais, é necessário construir a lei de velocidade total imposta pelo mecanismo e verificar se ela é coerente com a lei de velocidade determinada experimentalmente. Nesta seção, vamos estudar como construir uma lei de velocidade total de um mecanismo, a partir da combinação das leis de velocidade para as reações elementares.

21.3a A aproximação do pré-equilíbrio

Quando a reação de formação de um intermediário é reversível e rápida, você pode supor que os reagentes e o intermediário atingem suas concentrações de equilíbrio muito rapidamente e que o consumo lento do intermediário tem um efeito insignificante sobre estas concentrações. Isto é, os reagentes e o intermediário estabelecem um **pré-equilíbrio**, no qual o intermediário é formado e mantido em uma reação de formação rápida e sua reação inversa.

EX. 21.2 Determinação da lei de velocidade total usando a aproximação do pré-equilíbrio

Considere o mecanismo para decomposição do ozônio:



Determine a lei de velocidade de formação de O_2 .

Etapa 1. Escreva a velocidade de formação de O_2 .

A segunda etapa, lenta, é a etapa determinante da velocidade:

$$v_{\text{O}_2} = 2k_2[\text{O}_3][\text{O}]$$

Como o O é um intermediário, sua concentração precisa ser excluída dessa expressão.

Etapa 2. Determine a concentração do intermediário usando a aproximação do pré-equilíbrio.

Como a etapa reversível é rápida:

$$k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}]_{\text{eq}}$$

logo:

$$[\text{O}]_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]}$$

Etapa 3. Substitua a concentração do intermediário na lei de velocidade.

$$v_{\text{O}_2} = k_{\text{obs}} \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} \quad \text{com } k_{\text{obs}} = \frac{2k_2k_1}{k_{-1}}$$

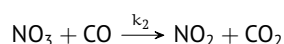
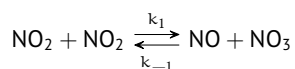
A aproximação do pré-equilíbrio consiste em supor que as reações reversíveis de formação de intermediários atingem o equilíbrio.

21.3b A aproximação do estado estacionário

Outra possibilidade é considerar o **estado estacionário** e fazer a hipótese de que as concentrações dos intermediários sejam baixas e não variem significativamente quando a reação avança. A justificativa para essa aproximação é que o intermediário é tão reativo que é consumido assim que formado.

EX. 21.3 Determinação da lei de velocidade total usando a aproximação do estado estacionário

Considere o mecanismo de oxidação do CO pelo NO₂



- a. **Determine** a lei de velocidade de consumo de CO.
 b. **Analise** o comportamento da lei de velocidade quando $k_2 \gg k_{-1}$ e quando $k_2 \ll k_{-1}$.

Etapa 1. Escreva a velocidade de consumo de CO.

$$v_{\text{CO}} = k_2[\text{NO}_3][\text{CO}]$$

Como o NO₃ é um intermediário, sua concentração precisa ser excluída dessa expressão.

Etapa 2. Determine a concentração do intermediário usando a aproximação do estado estacionário.

Considerando o estado estacionário para o NO₃,

$$k_1[\text{NO}_2]^2 = k_{-1}[\text{NO}][\text{NO}_3]_{\text{ee}} + k_2[\text{CO}][\text{NO}_3]_{\text{ee}}$$

logo:

$$[\text{NO}]_{\text{ee}} = \frac{k_1[\text{NO}_2]^2}{k_{-1}[\text{NO}] + k_2[\text{CO}]}$$

Etapa 3. Substitua a concentração do intermediário na lei de velocidade.

$$v_{\text{CO}} = \frac{k_2 k_1 [\text{NO}_2]^2 [\text{CO}]}{k_{-1} [\text{NO}] + k_2 [\text{CO}]}$$

- Quando $k_2 \gg k_{-1}$ a lei de velocidade se reduz a:

$$v_{\text{CO}} = k_1 [\text{NO}_2]^2$$

esta é a lei esperada quando a primeira etapa é lenta.

- Quando $k_2 \ll k_{-1}$ a lei de velocidade se reduz a:

$$v_{\text{CO}} = \frac{k_2 k_1 [\text{NO}_2]^2 [\text{CO}]}{k_{-1} [\text{NO}]}$$

esta é a lei obtida pela aproximação do pré-equilíbrio.

A aproximação do estado estacionário consiste em supor que as taxas líquidas de formação de intermediários são nulas

Nível I

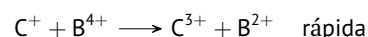
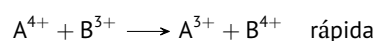
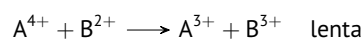
21.01 O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre o óxido nítrico e o bromo:



Assinale a alternativa com a lei de velocidade para essa reação.

- A** $v = k[\text{NO}]$ **B** $v = k[\text{Br}_2]$
C $v = k[\text{NO}]^2$ **D** $v = k[\text{NO}][\text{Br}_2]$
E $v = k[\text{NO}][\text{NOBr}_2]$

21.02 O seguinte mecanismo foi proposto.



Assinale a alternativa *incorreta*.

- A** A reação global é $\text{C}^+ + 2\text{A}^{4+} \longrightarrow \text{C}^{3+} + 2\text{A}^{3+}$.
B O cátion B²⁺ é catalisador da reação.
C Os cátions B³⁺ e B⁴⁺ são intermediários da reação.
D A lei de velocidade é $v = k[\text{C}^+][\text{A}^{4+}]$.
E A reação possui cinética de segunda ordem.

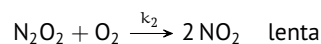
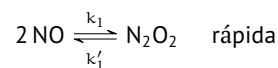
21.03 Considere as proposições.

- No equilíbrio, as constantes de velocidade das reações direta e inversa são iguais.
- A constante de equilíbrio de uma reação é igual à constante de velocidade da reação direta dividida pela constante de velocidade da reação inversa.
- Em uma reação que é uma série de etapas de equilíbrio, a constante de equilíbrio total é igual ao produto de todas as constantes de velocidade das reações diretas dividido pelo produto de todas as constantes de velocidade das reações inversas.
- O aumento da concentração de um produto aumenta a velocidade da reação inversa e, por isso, a velocidade da reação direta também tem de aumentar.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

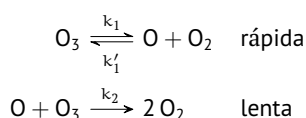
- A** 2 **B** 3 **C** 2 e 3
D 1, 2 e 3 **E** 2, 3 e 4

21.04 O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre o óxido nítrico e o oxigênio:



Determine a lei de velocidade para essa reação.

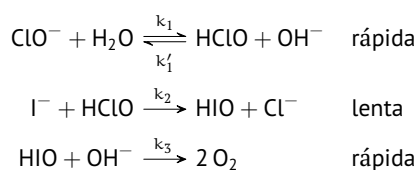
21.05 O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de decomposição do ozônio:



Assinale a alternativa com a lei de velocidade para essa reação.

- A** $v = k_1[\text{O}_3]$ **B** $v = \frac{k_1}{k_2}[\text{O}_2]$ **C** $v = k_1[\text{O}_3]^2$
D $v = \frac{k_1 k_2}{k_1'} \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]}$ **E** $v = \frac{k_1 k_2}{k_1'} \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$

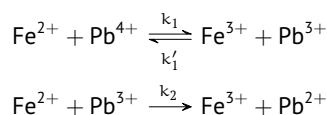
21.06 O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de oxidação do ClO^-



Assinale a alternativa com a lei de velocidade de formação do HIO.

- A** $v = k_1[\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{O}]$ **B** $v = \frac{k_1}{k_2}[\text{ClO}^-][\text{I}^-]$
C $v = \frac{k_1 k_2}{k_1'}[\text{ClO}^-][\text{I}^-]$ **D** $v = \frac{k_1 k_2}{k_1'} \frac{[\text{I}^-][\text{ClO}^-]}{[\text{OH}^-]}$
E $v = \frac{k_1 k_2}{k_1'} \frac{[\text{I}^-][\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]}$

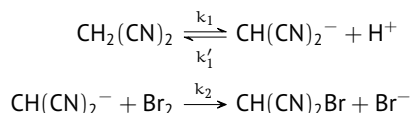
21.07 O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de oxidação do Fe^{2+} :



Assinale a alternativa com a lei de velocidade de formação do Fe^{3+} .

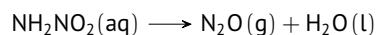
- A** $v = 2k_1[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Pb}^{4+}]$ **B** $v = \frac{2k_1 k_2}{k_1'} \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Pb}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$
C $v = \frac{2k_1 k_2}{k_1'[\text{Fe}^{3+}] + k_2[\text{Fe}^{2+}]} [\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Pb}^{4+}]$ **D** $v = \frac{2k_1 k_2 [\text{Fe}^{2+}][\text{Pb}^{4+}]^2}{k_1'[\text{Fe}^{3+}] + k_2[\text{Fe}^{2+}]}$
E $v = \frac{2k_1 k_2 [\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Pb}^{4+}]}{k_2[\text{Fe}^{3+}] + k_1'[\text{Fe}^{2+}]}$

21.08 O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de dicinometano com bromo molecular:



Determine a lei de velocidade da reação.

21.09 Considere a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa:

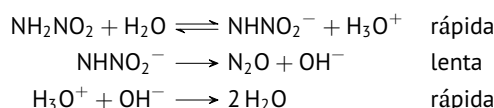


Essa reação possui lei de velocidade:

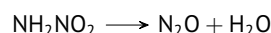
$$v = k \frac{[\text{NH}_2\text{NO}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Três mecanismos foram propostos para a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa.

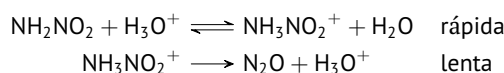
Mecanismo 1



Mecanismo 2



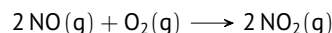
Mecanismo 3



Assinale a alternativa que relaciona os mecanismos compatíveis com a lei de velocidade experimental.

- A** 1, apenas. **B** 2, apenas. **C** 3, apenas.
D 1 e 2, apenas. **E** 1 e 3, apenas.

21.10 Considere a reação de oxidação do óxido nítrico:

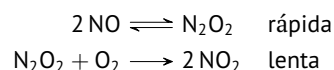


Essa reação possui lei de velocidade:

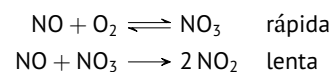
$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Três mecanismos foram propostos para a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa.

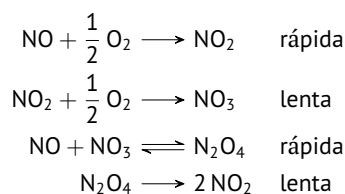
Mecanismo 1



Mecanismo 2



Mecanismo 3



Assinale a alternativa que relaciona os mecanismos compatíveis com a lei de velocidade experimental.

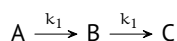
- A** 1, apenas. **B** 2, apenas. **C** 3, apenas.
D 1 e 2, apenas. **E** 1 e 3, apenas.

21.11 Computadores químicos são sistemas desenvolvidos para resolver diversos problemas de ciência e engenharia, por reações químicas. Um exemplo de aplicação desses computadores é o desenvolvimento de circuitos de controle molecular e procedimentos terapêuticos inteligentes utilizando um conjunto de velocidades de reações químicas como linguagem de programação para controlar a síntese de DNA.

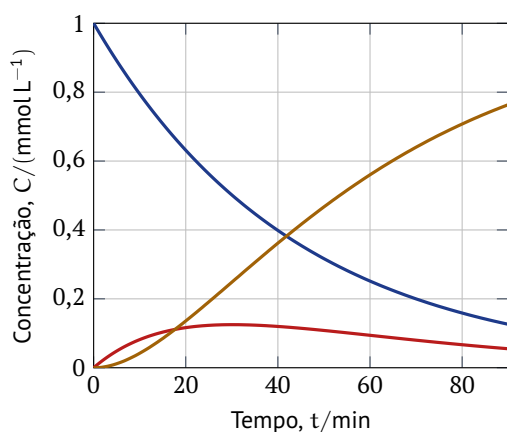
Assinale a alternativa com o conceito que melhor descreve o princípio de funcionamento do computador químico exemplificado.

- A** Primeira lei da termodinâmica
- B** Mecanismos reacionais
- C** Entalpia de formação
- D** Princípio de Le Chatelier
- E** Energia de ativação

21.12 Uma amostra contendo inicialmente apenas a espécie A sofre uma sequência de reações,



A reação é realizada sob temperatura constante em um reator de volume fixo.



Assinale a alternativa *incorreta*.

- A** O tempo de meia-vida para o consumo de A é 30 min.
- B** A constante de velocidade para a transformação de A em B é $0,023 \text{ min}^{-1}$.
- C** A velocidade de formação de C é a mesma que a velocidade de consumo de B.
- D** A constante k_1 é menor que a constante k_2 .
- E** O valor máximo para a fração molar de B é atingido quando sua velocidade de formação é igual à velocidade de formação de C.

21.13 Considere a reação de oxidação do óxido nítrico:

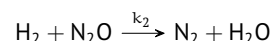
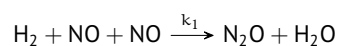


Os resultados a seguir foram obtidos no estudo da cinética dessa reação:

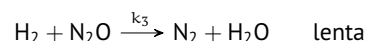
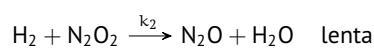
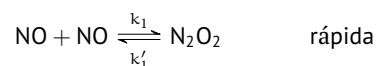
Expt.	$P_{\text{NO}}/\text{Torr}$	$P_{\text{H}_2}/\text{Torr}$	$v_{\text{N}_2}/\frac{\text{Torr}}{\text{s}}$
1	400	300	1,60
2	400	150	0,80
3	300	400	1,20
4	150	400	

Dois mecanismos foram propostos para a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa.

Mecanismo 1

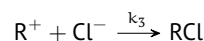
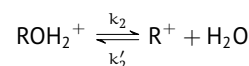
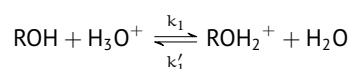


Mecanismo 2



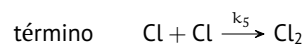
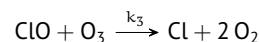
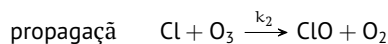
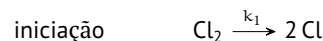
- a. **Determine** a lei de velocidade experimental para a reação.
- b. **Determine** qual dos mecanismos é mais plausível.

21.14 O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de substituição entre 2-metilpropan-2-ol, ROH e cloreto formando 2-cloro-2-metilpropano RCl.



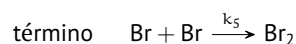
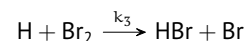
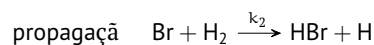
Determine a lei de velocidade para essa reação.

21.15 O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre gás cloro e ozônio.



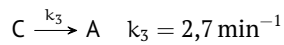
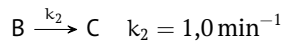
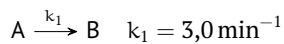
Determine a lei de velocidade para essa reação.

21.16 O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre gás hidrogênio e bromo.



Determine a lei de velocidade para essa reação.

21.17 Em fase gasosa uma reação ocorre conforme o seguinte mecanismo a 300 K:



A energia de ativação para a formação de C é 10 kJ mol^{-1} maior que a energia de ativação para a formação de B e que a energia de ativação para a formação de A é 10 kJ mol^{-1} menor que a energia de ativação para a formação de B. Em um experimento, as pressões de A, B e C são 50 kPa, 80 kPa e 8 kPa, respectivamente. Após o equilíbrio ser atingido o sistema é aquecido até 400 K.

- Determine a composição do equilíbrio a 300 K.
- Determine a composição do equilíbrio a 400 K.

21.18 Retardantes de chama são substâncias que atenuam ou inibem o processo de combustão de um material.

Considere os fenômenos:

- Criação de um dissipador de calor usando um composto que se decompõe em um processo altamente exotérmico, gerando produtos voláteis não combustíveis.
- Aumento da transferência de calor na superfície em combustão por eliminação do material fundido.
- Envenenamento da chama pela evolução de espécies químicas que capturam os radicais H e OH que são ativos na propagação da termooxidação da chama.
- Limitação da transferência de calor e massa pela criação de uma camada de carbonização isolante na superfície do material sólido em combustão.

Assinale a alternativa que relaciona os fenômenos que podem ser atribuídos a ação dos retardantes de chama.

- A** 2 e 3 **B** 2 e 4 **C** 3 e 4
D 2, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

Gabarito: Nível I

- 21.01 **D** 21.02 **D** 21.03 **C** 21.04 **E** 21.05 **E** 21.06 **E**
21.07 **C** 21.08 **C** 21.09 **A** 21.10 **D** 21.11 **B** 21.12 **D**
21.18 **D**