

# Cinética: Taxas de Reação

## Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

### 1 A rapidez de uma reação química é descrita por uma taxa de reação.

Ao longo de uma reação química as concentrações das espécies químicas varia com o tempo, o que implica em mudanças nas propriedades do sistema à medida que a reação prossegue. Considere uma reação química do tipo:

$$\sum_{i=1} \nu_i A_i = 0 \quad (1)$$

onde  $\nu_i$  é o coeficiente estequiométrico da espécie  $A_i$ . Se  $\nu_i$  for negativo, trata-se de um reagente; se for positivo, um produto. A Equação 1 é uma forma conveniente de se expressar uma reação química do tipo  $a A + b B + \dots \longrightarrow c C + d D + \dots$  pois nos permite usar a matemática de uma forma mais direta para tratar esse tipo de problema. Em cada instante  $t$  da reação, a quantidade de matéria do  $i$ -ésimo componente é dada por:

$$n_i(t) = n_i^0 + \nu_i \xi(t) \quad (2)$$

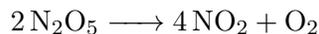
onde  $n_i^0$  é a quantidade inicial do componente  $i$  e  $\xi$  é chamado *avanço* ou *extensão de reação*, uma quantidade que independe das proporções estequiométricas entre os participantes da reação. Quando  $t = 0$ ,  $\xi = 0$ . Diferenciando a Equação 2 com respeito a  $t$ , obtemos:

$$\frac{d}{dt} n_i(t) = \nu_i \frac{d}{dt} \xi(t)$$

e chamamos  $d\xi/dt$  de taxa de reação:

$$r \equiv \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (3)$$

Considere a reação de decomposição de  $N_2O_5$ :



Segundo a equação 3, a taxa de reação é igual a:

$$r = -\frac{1}{2} \frac{dn_{N_2O_5}}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dn_{NO_2}}{dt} = \frac{dn_{O_2}}{dt}$$

onde  $dn_{N_2O_5}/dt$  é a taxa de consumo de  $N_2O_5$ ,  $dn_{NO_2}/dt$  é a taxa de formação de  $NO_2$  e  $dn_{O_2}/dt$  é a taxa de formação de  $O_2$ .

No laboratório, é mais conveniente determinar taxas de reação por meio de quantidades intensivas medidas experimentalmente como concentração  $c = n/V$  e pressão,  $P = nRT/V$  (alta temperatura e baixas pressões). Taxas de reação podem ser definidas em termos de concentrações e pressões.

## 2 Taxas de reação são descritas por leis de taxas.

Taxas de reação dependem das quantidades dos componentes do sistema. De uma forma geral, podemos descrever a taxa de reação como a soma de componentes que acontecem em um meio homogêneo (em solução, por exemplo) e em um meio heterogêneo (na superfície de um material):

$$\frac{d\xi}{dt} = Vf(T, P, \{c_i\}, \{c_x\}) + AF(T, P, \{c_i\}, \{c_x\}) \quad (4)$$

onde  $f$  e  $F$  são funções dependentes da temperatura ( $T$ ), pressão ( $P$ ), das concentrações das espécies que reagem ( $\{c_i\}$ ) e das concentrações de espécies que não aparecem na equação da reação, como catalisadores e inibidores ( $\{c_x\}$ ).  $f$  descreve reações no meio homogêneo e  $F$ , no meio heterogêneo.  $V$  é o volume do sistema e  $A$  é a área de superfície ativa do material onde a reação está acontecendo. A equação ?? é chamada de lei ou equação de taxa. Se estivermos trabalhando com reações homogêneas, 4 é simplificada para:

$$\frac{d\xi}{dt} = Vf(T, P, \{c_i\}, \{c_x\})$$

Como reações normalmente são estudadas em condições de temperatura constante, não ocorre dilatação no sistema e o volume pode ser incluído na expressão da taxa de reação:

$$r \equiv \frac{d(\xi/V)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d(n_i/V)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = f(T, P, \{c_i\}, \{c_x\})$$

A partir deste ponto no texto, toda vez que escrever  $\xi$  estarei dizendo  $\xi/V$ .

Em muitos casos, a lei de taxa assume a forma:

$$r = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \dots \quad (5)$$

onde  $c_A$ ,  $c_B$ ,  $c_C$  são as concentrações das espécies participantes da reação,  $k$  é a *constante de taxa* ou *taxa específica* da reação e  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são as *ordens* da reação com respeito a aquele componente. Chamamos de *ordem da reação* a soma entre todos os expoentes. A ordem da reação é igual a  $\alpha + \beta + \gamma + \dots$  no caso da Equação 5. Ordens de reação são quantidades determinadas experimentalmente e não tem relação com os coeficientes estequiométricos, a despeito da semelhança de  $r$  com numeradores e denominadores de constantes de equilíbrio.

## 3 Reações de ordem zero

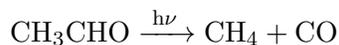
As reações mais facilmente identificáveis são as reações de ordem zero, primeira e segunda ordem. Um processo  $A \longrightarrow B$  em que:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \quad (6)$$

é chamada reação e ordem zero. Ao integrar a taxa de consumo de A, temos que:

$$[A] - [A]_0 = -kt. \quad (7)$$

Observe que o reagente A é consumido em uma taxa constante. Exemplo:



A reação acima, na realidade, depende da quantidade de fótons incidentes e não da concentração de acetaldeído. O gráfico da concentração com relação ao tempo é uma linha reta (Figura 1).

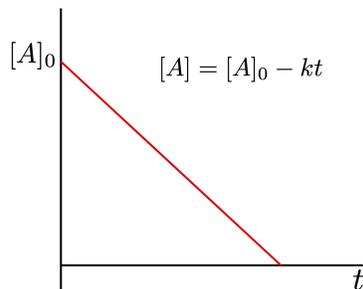


Figura 1: Concentração de A em função do tempo em uma reação de ordem zero.

## 4 Reações de 1<sup>a</sup> ordem

Um processo  $A \longrightarrow B$  pode ter uma taxa de reação de forma:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (8)$$

Reações com essa lei de taxa são denominadas de primeira ordem. A dependência de  $[A]$  com o tempo é encontrada ao integrar a Equação 8, o que resulta em:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \iff [A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (9)$$

Assumindo que a concentração inicial de B é igual a zero, podemos determinar a concentração do produto:

$$[B] = [B]_0 + [A]_0 - [A] = [A]_0(1 - e^{-kt}) \quad (10)$$

Traçando as concentrações de A e B, observamos as curvas de comportamento exponencial característico (Figura 2). É comum traçar os gráficos em escala logarítmica e encontrar linhas retas:

$$\begin{aligned} \ln [A] &= \ln [A]_0 - kt \\ \ln [B] &= \ln [A]_0 - \ln [A] = kt \end{aligned} \quad (11)$$

Chamamos de meia-vida  $t_{1/2}$  o tempo necessário para que a concentração de A atinja metade do

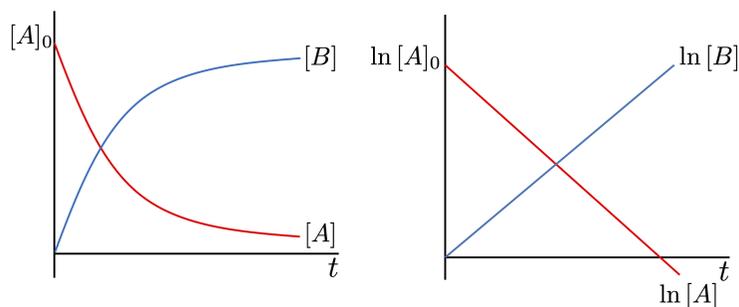


Figura 2: Concentração de A e B em função do tempo em uma reação  $A \longrightarrow B$  de primeira ordem.

seu valor inicial. Do lado esquerdo da Equação 9, temos que  $t_{1/2} = \ln 2/k$ .

## 5 Reações de 2ª ordem

Se assumirmos, entretanto, que uma reação  $A \longrightarrow P$  é de segunda ordem, temos uma taxa de reação igual a:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (12)$$

Resolvendo a Equação 12, a concentração de A varia no tempo de acordo com a expressão:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (13)$$

e a meia-vida,  $t_{1/2}$ , é igual a  $t_{1/2} = 1/k[A]_0$ . Normalmente descobrimos que uma reação é de segunda ordem com relação a um componente se o gráfico do inverso da concentração é uma reta (Figura 3). Reações de segunda ordem do tipo com taxa de reação  $r = k[A][B]$  estão fora do escopo deste curso.

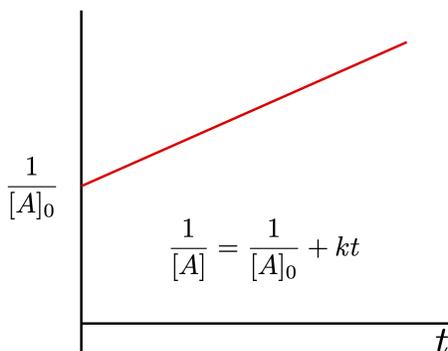


Figura 3: Concentração de A em função do tempo em uma reação de segunda ordem.

## 6 Observações experimentais permitem inferir mecanismos de reação

Infelizmente os expoentes nas leis de taxa de reação não costumam ser os coeficientes estequiométricos da reação e por vezes sequer são números inteiros. Isso é consequência da natureza do processo, que pode envolver várias etapas, processos paralelos e etapas reversíveis. Algumas ferramentas experimentais podem nos ajudar no processo de desvendar o mecanismo.

Considere a reação  $A \longrightarrow P$ . Primeiramente, traçamos o gráfico de concentração com relação ao tempo em escala linear. Se a concentração variar como a Figura 1, a reação é de ordem zero com relação a A. Se a concentração variar em um formato não linear, desenhamos o gráfico em escala logarítmica. Caso o comportamento seja linear, a reação é de primeira ordem em A (Figura 2). É importante, entretanto, ter uma boa amostragem das concentrações em diferentes tempos, pois o gráfico logarítmico de reações de ordem  $> 1$  tende a se parecer com uma reta quando  $t \rightarrow 0$  (Figura 4).

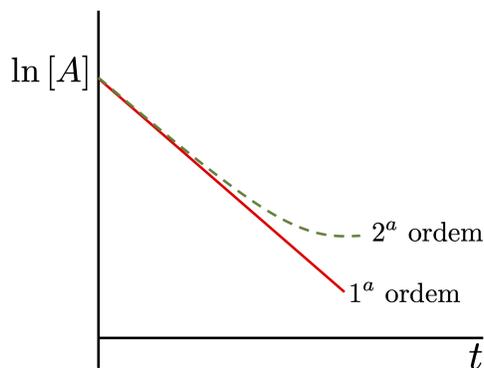


Figura 4:  $\ln [A]$  em função do tempo. Se a curva se desviar da linearidade, a reação não será de primeira ordem com relação a A.

Outra estratégia é a comparação de medidas de tempo de vida. Sabemos que os tempos de meia-vida de reações de ordem zero, de primeira e segunda ordem são:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad \text{ordem zero} \quad (14)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad 1^{\text{a}} \text{ ordem} \quad (15)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad 2^{\text{a}} \text{ ordem} \quad (16)$$

Se o tempo de meia-vida depende da concentração inicial, a reação não será de primeira ordem. Tempos de vida distintos podem facilitar ainda mais a análise. Considere  $t_{3/4}$ , isto é, o tempo em que 3/4 da amostra inicial foi consumida. Se a reação for de primeira ordem:

$$\ln \frac{[A]_0}{4} = \ln [A]_0 - kt_{3/4} \implies kt_{3/4} = \ln \frac{4[A]_0}{[A]_0} \implies t_{3/4} = \frac{\ln 4}{k}.$$

Se a reação for de segunda ordem:

$$\frac{4}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{3/4} \implies t_{3/4} = \frac{3}{k[A]_0}$$

Caso a dúvida persista, podemos calcular  $t_{3/4}/t_{1/2}$ . Se for uma reação de primeira ordem:

$$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = \frac{\ln 4/k}{\ln 2/k} = 2.$$

Se for uma reação de segunda ordem:

$$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = \frac{3/k[A]_0}{1/k[A]_0} = 3.$$

Uma estratégia bastante comum é a determinação da ordem por meio medição das velocidades iniciais com respeito a cada componente. Considere a reação:



A taxa inicial  $r_0$  pode ser representada por:

$$r_0 = k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma. \quad (18)$$

Se repetirmos o processo variando a concentração de um componente e mantendo os demais constantes, temos que:

$$r'_0 = k[A]^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma \implies \frac{r'_0}{r_0} = \left( \frac{[A]}{[A]_0} \right)^\alpha \quad (19)$$

A partir disso, temos várias possibilidades de análise:

- (i) se  $[A] = 2[A]_0$  e  $r'_0/r_0 = 1 \implies \alpha = 0$ ;
- (ii) se  $[A] = 2[A]_0$  e  $r'_0/r_0 = \sqrt{2} \implies \alpha = 1/2$ ;
- (iii) se  $[A] = 2[A]_0$  e  $r'_0/r_0 = 2 \implies \alpha = 1$ ;
- (iv) se  $[A] = 2[A]_0$  e  $r'_0/r_0 = 4 \implies \alpha = 2$ .

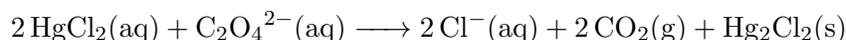
A partir das razões entre as concentrações mudadas, podemos descobrir as ordens com relação aos componentes uma a uma. Quando reações são complicadas, devemos tentar torná-la dependente de apenas um componente, como foi feito no método das velocidades iniciais. Outra estratégia usada é o uso de excesso dos outros componentes, chamado de isolamento ou “*flooding*.” Esse método permite o estudo da dependência da taxa de reação com relação a concentração de um componente usando os métodos citados anteriormente. Considere a reação dada pela Equação 17. Se prepararmos a reação com excesso de B e C, de forma que  $[B] \approx [B]_0$  e  $[C] \approx [C]_0$ , a taxa de reação pode ser descrita como:

$$r = (k[B]_0^\beta [C]_0^\gamma) [A]^\alpha = k'[A]^\alpha. \quad (20)$$

Após descoberto  $\alpha$ , deve-se repetir o método do isolamento para descobrir  $\beta$  e  $\gamma$ .

## 7 Exercícios de Fixação

1. A velocidade da reação a seguir em meio aquoso é monitorada pela medida da quantidade de matéria de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  precipita por litro por minuto.



Os dados do acompanhamento da reação estão na tabela abaixo:

Experimento	$[\text{HgCl}_2]/\text{mol L}^{-1}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/\text{mol L}^{-1}$	Taxa inicial/ $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$
1	0.105	0.15	$1.8 \times 10^{-5}$
2	0.105	0.15	$1.8 \times 10^{-5}$
3	0.052	0.30	$7.1 \times 10^{-5}$
4	0.052	0.15	$8.9 \times 10^{-5}$

Determine a ordem da reação total e com respeito a cada componente.

2. Considere as seguintes afirmações a respeito da reação  $2A \longrightarrow B$ , que é uma reação de segunda ordem tal que  $r = k[A]^2$ . A respeito desse tipo de reação preencha as lacunas:

- (i) A unidade de  $k$  dessa reação é \_\_\_\_\_.
- (ii) O gráfico de  $\ln [A]$  com respeito ao tempo é \_\_\_\_\_.
- (iii) O tempo de meia vida \_\_\_\_\_ da concentração inicial.

**3.** De que formas podemos usar os tempos de consumo de frações de um substrato para determinar a ordem da sua taxa de consumo?