

Clarificação de conceitos fundamentais em Cinética Química

Lídia M.P.C. Albuquerque e
Raquel M.C. Gonçalves ^a

1. Introdução

No ensino da Cinética Química são utilizados correntemente algumas simplificações, as quais, se não forem acompanhadas do registo dos respectivos limites de aplicabilidade, podem conduzir a erros graves. É o caso, por exemplo, das leis de velocidade de reacções químicas de ordem bem definida ou da definição de passo determinante da velocidade reaccional (1-3).

Por outro lado, no cálculo de funções termodinâmicas de activação, quer se trate do parâmetro de Arrhenius, E_a , obtido pela expressão empírica:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad [1]$$

onde A representa o número de colisão, quer da entalpia, entropia, capacidade calorífica, volume, etc., por aplicação do formalismo termodinâmico à equação fundamental da Teoria do Estado de Transição,

$$\ln k = \ln \left(\frac{RT}{N_A} K^\ddagger/h \right) \quad [2]$$

sendo $RT/N_A h$ o factor de frequência universal e K^\ddagger uma pseudo-constante de equilíbrio, têm-se detectado fontes de erro que residem na utilização de valores de constantes de velocidade expressas em diferentes unidades (1,4,5).

2. Desenvolvimento

2.1. Ordem de reacção

É comum considerar equivalentes as expressões «reacção química de ordem n em relação ao reagente A » e « $-dC_A/dt = k C_A^n$ ».

No entanto, se se escrever a equação de balanço energético aplicável a A , num elemento de volume dV , num tempo dt :

$$dn_A = dn_A(I) - dn_A(II) + dn_A(III) - dn_A(IV) \quad [3]$$

na qual,

dn_A — aumento do n.º de moles de A em dV , durante dt

$dn_A(I)$ — n.º de moles de A que entram em dV , durante dt

$dn_A(II)$ — n.º de moles de A que deixam dV , durante dt

$dn_A(III)$ — n.º de moles de A produzidas em dV , durante dt

$dn_A(IV)$ — n.º de moles de A destruídas em dV , durante dt ,

sendo os processos (I) e (II) de transporte de massa e (III) e (IV) reaccionais, é evidente que a lei cinética se deverá referir exclusivamente ao último termo, isto é,

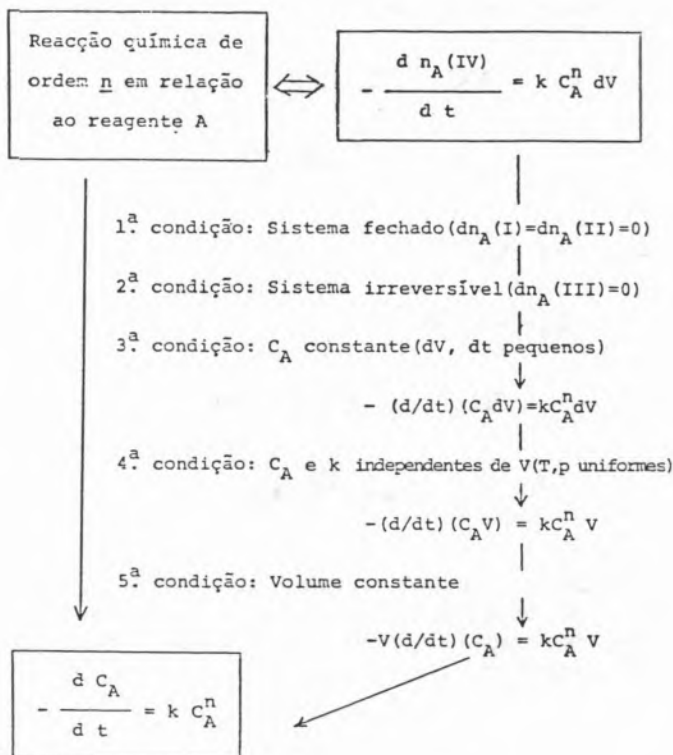
$$-dn_A(IV)/dt = k C_A^n dV \quad [4]$$

Esta equação apenas se reduzirá à inicial se forem cumpridas certas condições, tal como se indica no esquema 1.

Pode concluir-se, então, que a lei de velocidade, $-dC_A/dt = k C_A^n$ só é aplicável a uma reacção de ordem n se esta for cineticamente irreversível, conduzida a volume constante e em condições de temperatura e pressão uniformes.

A maioria dos estudos cinéticos de investigação e de ensino são efectuados em vasos reaccionais a temperatura constante. Nas reacções em fase gasosa é usual manter-se constante o volume e em fase líquida a pressão, embora, neste último caso, variações de volume se possam considerar, em geral, desprezáveis.

As condições requeridas ao uso daquela expressão são, pois, na prática, aproximadamente cumpridas, o que não invalida o facto de ser necessário, pelo menos em termos teóricos, chamar a atenção para os limites de aplicabilidade das vulgarizadas leis cinéticas.



Esquema 1

Lei de velocidade de uma reacção de ordem n

^a CECUL — Calçada Bento da Rocha Cabral, 14, 1200 Lisboa.

2.2 Constantes de velocidades e funções termodinâmicas de activação

A constante de velocidade tem dimensões dependentes da forma da lei de velocidade e do modo como a reacção foi investigada — Tabela 1.

Ordem de reacção	Unidades de k	SI
1	(tempo) ⁻¹	s ⁻¹
2	(concentração) ⁻¹ (tempo) ⁻¹	dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
n	(concentração) ¹⁻ⁿ (tempo) ⁻¹	dm ³⁽ⁿ⁻¹⁾ mol ¹⁻ⁿ s ⁻¹

Tabela 1
Unidades da constante de velocidade

Ao contrário do que acontece para reacções de 1.^a ordem, as unidades da constante de velocidade de reacções de ordem superior dependem das unidades em que estão expressas as concentrações. Três diferentes escalas de concentração são de uso comum: molar, c, molar, m, e de fracções molares, x. A relação entre escalas é simples quando se trata de soluções diluídas

$$x = Mc / 1000\rho = Mm / 1000 \quad [5]$$

onde M representa a massa molecular e ρ a massa específica, ambas do solvente puro.

A correspondente conversão de constantes de velocidade pode ser feita recorrendo às igualdades:

$$k_x = k_c (M/1000\rho)^{1-n} = k_m (M/1000)^{1-n} \quad [6]$$

A determinação de funções termodinâmicas de activação a partir da variação da constante de velocidade com as variáveis experimentais temperatura e pressão baseia-se, sempre, em expressões que incluem $\ln[f(k)]$; factor este que, por definição, não tem unidades:

$$\Delta^*G = -RT \ln \left[\frac{h}{k_B} \left(\frac{k}{T} \right) \right]_p \quad [7]$$

$$\Delta^*H = RT^2 \left[\frac{\partial \ln(k/T)}{\partial T} \right]_p \quad [8]$$

$$\Delta^*S = - \left(\frac{\partial \Delta^*G}{\partial T} \right)_p = R \ln (h/k_B) + R \left\{ \frac{\partial [T \ln(k/T)]}{\partial T} \right\}_p \quad [9]$$

$$\Delta^*Cp = \left(\frac{\partial \Delta^*H}{\partial T} \right)_p = R \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \frac{\partial \ln(k/T)}{\partial T} \right] \right\}_p \quad [10]$$

$$\Delta^*V = \left(\frac{\partial \Delta^*G}{\partial p} \right)_T = -RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T \quad [11]$$

Apenas pontualmente os valores das funções termodinâmicas de activação são independentes das unidades de concentração segundo as quais k foi definido. São disso exemplo as seguintes igualdades:

$$\Delta^*H_x = \Delta^*H_m \quad [12]$$

$$\Delta^*Cp_x = \Delta^*Cp_m \quad [13]$$

$$\Delta^*V_x = \Delta^*V_m \quad [14]$$

Em geral, no entanto, dependem:

$$\begin{aligned} \Delta^*G_x &= \Delta^*G_c - RT [(1-n) \ln (M/1000\rho)] = \\ &= \Delta^*G_m - RT [(1-n) \ln(M/1000)] \end{aligned} \quad [15]$$

$$\Delta^*H_x = \Delta^*H_c + RT^2(1-n) \rho \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{1}{\rho} \right) \quad [16]$$

$$\begin{aligned} \Delta^*S_x &= \Delta^*S_c + R(1-n) \left[T \rho \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{1}{\rho} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \ln(M/1000\rho) \right] = \\ &= \Delta^*S_m + R(1-n) \ln(M/1000) \end{aligned} \quad [17]$$

$$\begin{aligned} \Delta^*Cp_x &= \Delta^*Cp_c + RT(1-n) \left\{ 2\rho \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{1}{\rho} \right) + \right. \\ &\quad \left. + T \left[\rho \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(-\frac{1}{\rho} \right) + \frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{1}{\rho} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad [18]$$

$$\Delta^*V_x = \Delta^*V_c - RT(1-n) \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left(-\frac{1}{\rho} \right) \quad [19]$$

As equações [12] a [19] foram deduzidas directamente das expressões [6] a [11].

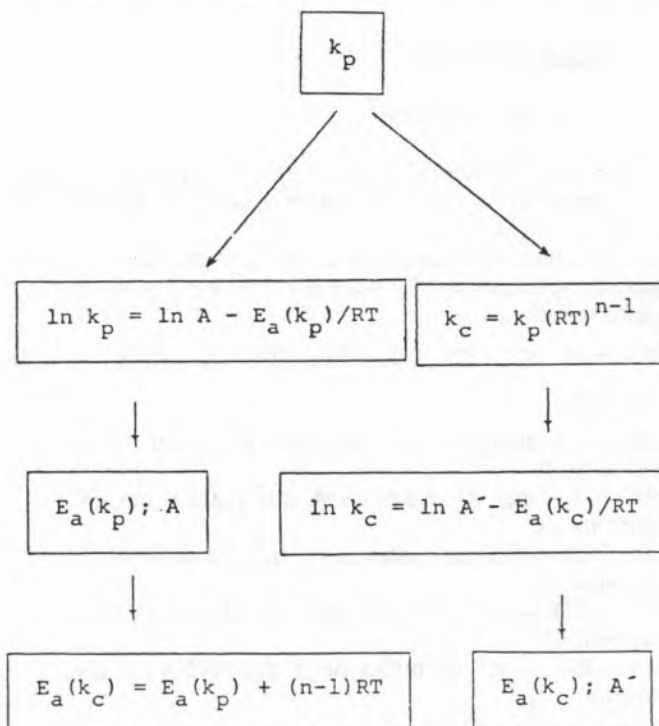
Embora os valores das funções termodinâmicas de activação se apresentem, quase sempre, numericamente diferentes consoante as unidades de concentração utilizadas, como vimos, expressam-se nas mesmas unidades: Jmol⁻¹ para a energia de Gibbs e entalpia, Jmol⁻¹ K⁻¹ para a entropia e capacidade calorífica e m³ mol⁻¹ para o volume, no Sistema Internacional.

Por outro lado, as constantes de velocidade de reacções de ordem n em fase gasosa expressam-se, por vezes, em unidades de pressão:

$$k_p / (\text{pressão})^{1-n} (\text{tempo})^{-1}$$

O cálculo do parâmetro de Arrhenius, E_a , pode ser feito por duas vias que se indicam no esquema 2.

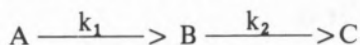
Como se vê neste esquema, a utilização de k_p no gráfico de Arrhenius conduz a números de colisão diferentes ($A/(\text{pressão})^{1-n} (\text{tempo})^{-1} \neq A' / (\text{concentração})^{-1} (\text{tempo})^{-1}$) e também a parâmetros de activação de Arrhenius, $E_a(k_p)$ e $E_a(k_c)$ numericamente diferentes, embora expressas nas mesmas unidades.



Esquema 2
Cálculo de E_a a partir de k_p

2.3 Passo determinante da velocidade de reacção

O passo determinante da velocidade da reacção é habitualmente definido como sendo «o mais lento». Este critério, no entanto, só é útil em sequências de etapas irreversíveis e, mesmo aí, convém explicitar o significado de «o mais lento». No caso simples de duas reacções irreversíveis consecutivas de 1.^a ordem:



uma formulação puramente algébrica, fazendo uso da hipótese de que ao tempo zero, a concentração do reagente A é $[A]_0$ e as de B e C são nulas, conduz a:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad [20]$$

$$[B] = [A]_0 k_1 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) / (k_2 - k_1) \quad [21]$$

$$[C] = [A]_0 [1 + (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) / (k_2 - k_1)] \quad [22]$$

o que se traduziu graficamente na figura 1.

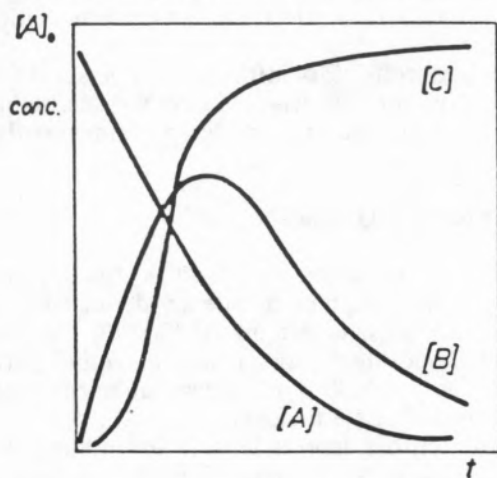


Figura 1
Variação da concentração do reagente A, intermediário B e produto C com o tempo

No caso particular de $k_1 \ll k_2$, as equações anteriores reduzem-se a:

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

$$[B] = [A]_0 k_1 e^{-k_1 t} / k_2 = [A] k_1 / k_2 \quad [24]$$

$$[C] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad [25]$$

Por uma via independente, aplicando o Princípio do Estado Estacionário ao intermediário B,

$$d[B] / dt = k_1 [A] - k_2 [B] = 0$$

isto é, considerando a velocidade do primeiro passo reaccional, $v_1 = k_1 [A]$, igual à do segundo, $v_2 = k_2 [B]$, obtem-se o mesmo conjunto de leis cinéticas (equações [23] a [25]).

Nenhuma contradição está implícita no formalismo simultâneo de $k_1 \ll k_2$ e $v_1 = v_2$ desde que se considere $[B] \ll [A]$ durante todo o decurso da reacção. A figura 2 exemplifica este caso, entre outros.

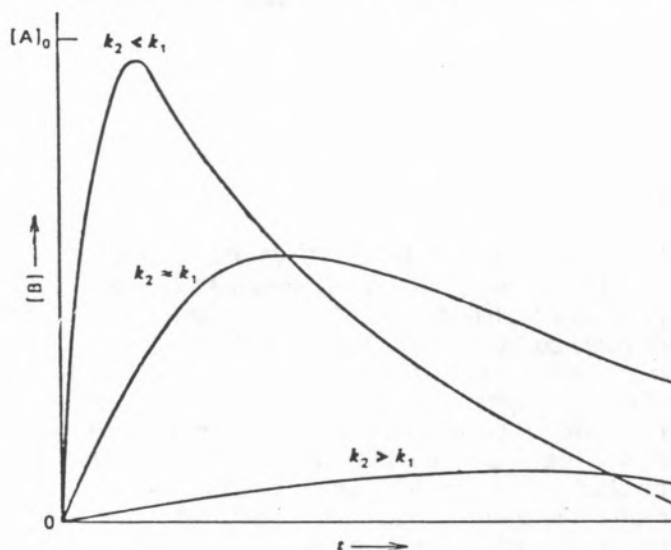


Figura 2
Variação da concentração do intermediário B com o tempo

Consequentemente, o conceito de passo determinante da velocidade reaccional numa sequência de etapas irreversíveis deve ser feito em termos de constantes de velocidade e não de velocidades: o passo «mais lento» é o que apresenta menor valor de constante de velocidade.

Em sistemas mais complexos, reacções reversíveis consecutivas, paralelas e competitivas, não é possível uma definição simples de passo determinante de velocidade de reacção e apenas um exame pormenorizado da estrutura algébrica das equações cinéticas poderá, eventualmente, conduzir à sua identificação.

REFERÊNCIAS

- (1) R.K. Boyd, J. Chem. Educ., 55, 84 (1978).
- (2) K. Denbigh, «The Principles of Chemical Equilibrium», Cambridge University Press, 3.^a ed., (1971).
- (3) P. Zuman e R. Patel, «Techniques in Organic Reaction Kinetics», John Wiley, New York (1984).
- (4) M.H. Abraham, Prog. Phys. Org. Chem., 11, 1 (1974).
- (5) H. Maskill, Educ. Chem., 22, 154 (1985).