

Mecanismos de Reação

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

1 As reações elementares	1
1.1 As reações elementares	1
1.2 As leis de velocidade das reações elementares . . .	2
2 A combinação das leis de velocidade das reações elementares	2
2.1 A etapa determinante da velocidade	2
2.2 As reações controladas por difusão (Keeler)	2
2.3 O pré-equilíbrio	2
2.4 As velocidades e o equilíbrio	3
2.5 O estado estacionário	3
2.6 As reações em cadeia	4

1 As reações elementares

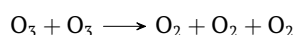
Saber como uma reação ocorre em nível molecular responde a muitas questões importantes. Por exemplo, o que controla a velocidade de formação da hélice dupla do DNA a partir das fitas individuais? Quais são os eventos moleculares que ocorrem na conversão de ozônio em oxigênio ou transformam a mistura de combustível e ar em dióxido de carbono e água quando ela sofre ignição em um motor? Neste tópico, você verá como usar a lei de velocidade empírica (determinada em laboratório) de uma reação para ter acesso a esses eventos.

1.1 As reações elementares

Exceto pelas reações mais simples, as reações são, de modo geral, o resultado de várias, ou, como em muitos casos, muitas etapas denominadas reações elementares. Cada reação elementar descreve um evento distinto no avanço de uma reação, com frequência a colisão de 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.

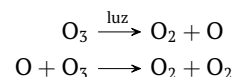
Embora vários mecanismos possam ser propostos para uma reação, medidas da velocidade podem ser usadas para eliminar alguns deles. Por exemplo, é possível imaginar que a decomposição do ozônio, $2\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$, ocorra de duas maneiras diferentes:

Mecanismo em uma etapa: duas moléculas de O_3 colidem e rearranjam-se para formar três moléculas de O_2



Mecanismo em duas etapas: Em uma primeira etapa, uma molécula de O_3 é energizada pela radiação solar e se dissocia em um átomo de O e uma molécula de O_2 . Na segunda etapa, o átomo O ataca outra molécula de O_3 para produzir mais duas moléculas

de O_2

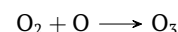


O átomo de O do segundo mecanismo é um intermediário de reação, uma espécie que desempenha uma função na reação, mas que não aparece na equação química da reação total. Ela é produzida em uma etapa e consumida em uma etapa posterior. As duas equações das reações elementares são adicionadas para dar a 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.

NOTA DE BOA PRÁTICA As equações químicas das reações elementares são escritas sem os símbolos de estado. Elas são diferentes da equação química total, que resume o comportamento do todo, porque elas mostram como átomos e moléculas isolados tomam parte na reação. Coeficientes 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 $\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}_2$, não 3O_2 .

Reações elementares são classificadas de acordo com sua **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 ($\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$) é um exemplo de **reação unimolecular**, porque 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. Na segunda etapa do mecanismo em duas etapas, o átomo de O produzido pela dissociação de O_3 ataca outra molécula de O_3 ($\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$). Essa reação elementar é um exemplo de **reação bimolecular**, porque duas espécies se encontram e reagem. A molecularidade de uma reação unimolecular é 1 e a de uma reação bimolecular é 2.

Qualquer reação direta que pode ocorrer é acompanhada, pelo menos em princípio, pela reação inversa correspondente. Assim, a decomposição unimolecular de O_3 na etapa 1 do mecanismo em duas etapas é acompanhada pela reação de formação

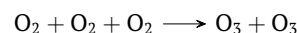


O inverso da reação da etapa 1 é bimolecular. Do mesmo modo, o ataque bimolecular de O a O_3 na etapa 2 é acompanhado pela reação inversa



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

O inverso da reação elementar do mecanismo em uma etapa é



Essa etapa é um exemplo de **reação trimolecular**, uma reação elementar que 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.

TABELA 1 Leis de velocidade de reações elementares

Molecularidade	Reação elementar	Lei de velocidade
1	$A \longrightarrow P$	$v = k[A]$
2	$A + B \longrightarrow P$	$v = k[A][B]$
2	$A + A \longrightarrow P$	$v = k[A]^2$
3	$A + B + C \longrightarrow P$	$v = k[A][B][C]$
3	$A + A + B \longrightarrow P$	$v = k[A]^2[B]$
3	$A + A + A \longrightarrow P$	$v = k[A]^3$

EXEMPLO 1 Identificação da molecularidade de uma reação

Identifique a molecularidade das reações elementares.

- a. $C_2N_2 \longrightarrow CN + CN$
- b. $NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_3$

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

1.2 As leis de velocidade das reações elementares

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. No entanto, é importante perceber que, embora as leis de velocidade calculada e experimental possam ser as mesmas, o mecanismo proposto pode estar incorreto, porque outros mecanismos também podem levar à mesma lei de velocidade. As informações cinéticas podem somente apoiar um mecanismo proposto. Elas não podem, nunca, provar que um mecanismo é correto. A aceitação de um mecanismo sugerido assemelha-se mais ao processo de prova em um tribunal de justiça, com evidências sendo organizadas para gerar uma imagem convincente e consistente, do que ao de uma prova matemática.

Para construir uma lei de velocidade total de um mecanismo, a lei de velocidade de cada reação elementar é identificada e combinada. Como uma reação elementar mostra como aquela etapa da reação ocorre, podemos escrever sua lei de velocidade (mas não a lei de velocidade da reação total) 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, em uma reação elementar unimolecular, o reagente simplesmente se quebra em pedaços. Logo, a velocidade é proporcional ao número de moléculas do reagente. Em uma reação elementar bimolecular, a velocidade depende da frequência das colisões entre duas moléculas. Logo, ela é proporcional ao quadrado da concentração. Isto é, uma reação unimolecular tem uma lei de velocidade de primeira ordem, ao passo que uma reação bimolecular tem uma lei de velocidade de segunda ordem, como mostrado na Tabela 1.

PONTO PARA PENSAR

Qual a lei de velocidade da pipoca?

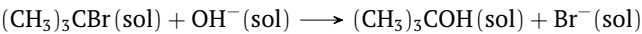
A lei de velocidade de uma reação unimolecular elementar é de primeira ordem, e a de uma reação elementar bimolecular é de segunda ordem.

2 A combinação das leis de velocidade das reações elementares

2.1 A etapa determinante da velocidade

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. Em algumas reações, podem existir várias vias para a formação dos produtos. Neste caso, o caminho com a menor demanda de energia governa a velocidade total da reação.

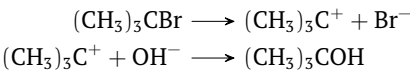
Nos casos simples, a etapa determinante da velocidade pode ser identificada considerando-se a lei de velocidade obtida em laboratório. Por exemplo, a reação



ocorre em um solvente orgânico (sol) com a lei de velocidade

$v = k[(CH_3)_3CBr]$

Um possível mecanismo de duas etapas para a reação é



Nesse mecanismo, a lei de velocidade da primeira etapa é $v = k[(CH_3)_3CBr]$, 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 $(CH_3)_3C^+$ se forma, é imediatamente convertido em álcool.

2.2 As reações controladas por difusão (Keeler)

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

2.3 O pré-equilíbrio

Em alguns casos, existe uma maneira mais rápida de combinar as leis de velocidade das etapas elementares de um mecanismo.

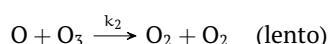
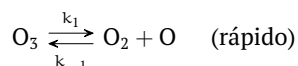
Quando a velocidade com que o intermediário forma um produto seja muito baixa em relação às velocidades de formação e decomposição na direção dos reagentes.

Se esse for o caso, 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. Por exemplo, se a primeira etapa da oxidação de NO inclui a condição de pré-equilíbrio, então as concentrações dos reagentes e do intermediário estão relacionadas por uma constante de equilíbrio expressa em termos das concentrações, K_c :

EXEMPLO 2 Determinação da lei de velocidade total usando a hipótese do pré-equilíbrio

A decomposição do ozônio na estratosfera é uma questão preocupante, porque o ozônio estratosférico protege a vida na Terra. O seguinte mecanismo foi proposto:



Determine a lei de velocidade decorrente desse mecanismo

Etapla 1. Escreva a lei de velocidade.

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

$$v = 2k_2[O_3][O]$$

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

Etapla 2. Determine a concentração do intermediário.

Como a etapa reversível é rápida, a hipótese do pré-equilíbrio pode ser usada para determinar a concentração do intermediário O.

$$k_1[O_3] = k_{-1}[O_2][O]$$

logo,

$$[O] = \frac{k_1[O_2]}{k_{-1}[O_3]}$$

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

$$v = k_2[O_3] \left(\frac{k_1[O_2]}{k_{-1}[O_3]} \right) = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} \frac{[O_2]}{[O_3]}$$

Etapla 4. Escreva a lei de velocidade total.

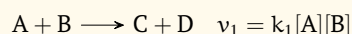
$$v = k \frac{[O_2]}{[O_3]} \quad \text{com } k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$$

COMO ISSO É FEITO?

Para deduzir a relação entre as constantes de velocidade e as constantes de equilíbrio, devemos lembrar que a constante de equilíbrio de uma reação química em solução que tem a forma $A + B \rightleftharpoons C + D$ é

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Suponha que os 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

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

Logo, no equilíbrio,

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

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

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

O cálculo mostra que, para uma reação em uma única etapa, a constante de equilíbrio da reação direta está relacionada às constantes cinéticas das reações elementares direta e inversa pela expressão

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

A Equação XXX é válida quando a reação ocorre em uma única etapa em cada direção. Se uma reação tem um mecanismo complexo no qual as reações elementares diretas têm constantes de velocidade k_1, k_2, \dots , e as reações elementares inversas têm constantes de velocidade k_{-1}, k_{-2}, \dots 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:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \times \frac{k_2}{k_{-2}} \times \dots$$

A constante de equilíbrio de uma reação elementar é igual à razão entre as constantes de velocidade direta e inversa da reação ou, no caso das reações em muitas etapas, à razão entre o produto das constantes de velocidade diretas e o produto das constantes de velocidade inversas.

2.4 As velocidades e o equilíbrio

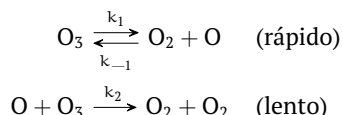
No equilíbrio, as velocidades das reações totais diretas e inversas e as velocidades de cada par de reações individuais diretas e inversas em determinada etapa do mecanismo são idênticas. Como as velocidades são funções de constantes de velocidade e de concentrações, é possível encontrar uma relação entre as constantes de velocidade das reações elementares e as constantes de equilíbrio da reação total.

2.5 O estado estacionário

EXEMPLO 3 Determinação da lei de velocidade total usando a hipótese do estado estacionário

A decomposição do ozônio na estratosfera é uma questão preocupante, porque o ozônio estratosférico protege a vida

na Terra. O seguinte mecanismo foi proposto:



Determine a lei de velocidade decorrente desse mecanismo

Etapas 1. Escreva a lei de velocidade.

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

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

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

Etapas 2. Determine a concentração do intermediário.

Como a etapa reversível é rápida, a hipótese do pré-equilíbrio pode ser usada para determinar a concentração do intermediário O.

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

logo,

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

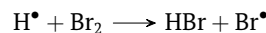
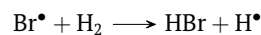
Etapas 3. Substitua a concentração do intermediário na lei de velocidade.

$$v = k_2[\text{O}_3] \left(\frac{k_1[\text{O}_2]}{k_{-1}[\text{O}_3]} \right) = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_3]}$$

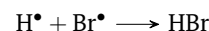
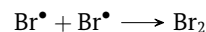
Etapas 4. Escreva a lei de velocidade total.

$$v = k_{\text{obs}} \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_3]} \quad \text{com } k_{\text{obs}} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$$

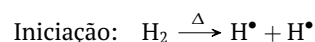
Uma vez formados os propagadores, a cadeia se propaga, isto é, um propagador reage com uma molécula do reagente para produzir outro propagador. As reações elementares para a propagação em cadeia são



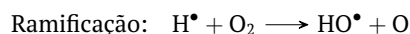
Os propagadores de cadeia — nesse caso, radicais — produzidos nessas reações podem atacar outras moléculas de reagentes (moléculas de H_2 e de Br_2), permitindo, assim, que a cadeia continue. A reação elementar que termina a cadeia, um processo chamado de terminação, ocorre quando dois propagadores se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



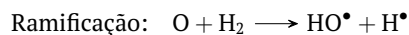
É possível esperar reações explosivas quando ocorre ramificação de cadeia, isto é, quando mais de um propagador de cadeia se forma na etapa de propagação. O estalo característico que ocorre quando uma mistura de hidrogênio e oxigênio é incendiada é consequência da ramificação de cadeia. Os dois gases 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:



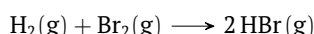
Como resultado desses processos de ramificação, a cadeia produz um grande número de radicais que podem participar de muitas outras etapas de ramificação. A velocidade da reação cresce rapidamente e uma explosão, típica de muitas reações de combustão, pode ocorrer.

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.

2.6 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.

A formação de HBr na reação



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 (representado por Δ) ou luz são frequentemente usados para gerar os propagadores de cadeia:

