

## 2 – Introdução

A ordem de uma reação é a soma dos expoentes aos quais estão elevadas as concentrações, na equação de velocidade. *A ordem em relação a uma espécie* é o expoente da concentração dessa espécie na equação e, é chamada de ordem parcial. Assim, por exemplo, a reação cuja lei de velocidade é  $v = k[X][Y]^2$  é dita de *primeira ordem em relação a X*, de *segunda ordem quanto a Y* e, portanto, de *terceira ordem global*.

Se a velocidade de reação macroscópica (observada, empírica ou fenomenológica) para qualquer reação pode ser expressa por uma equação de velocidade diferencial empírica (ou lei de velocidade) que contenha um fator expressando completamente a dependência da velocidade de reação das concentrações  $[A]^x$ ,  $[B]^y$ , onde  $x$  e  $y$  são expoentes constantes (independentes da concentração e do tempo) e  $k$  é independente de  $[A]$  e  $[B]$ , então diz que a reação é de ordem  $x$  com relação a A; de ordem  $y$ , com relação a B; e de ordem total  $n = x + y$ . Os expoentes  $x$  e  $y$  podem ser positivos ou negativos; números inteiros ou racionais.

O conceito de ordem de reação também é aplicável a processos químicos ocorrentes em sistemas nos quais acontecem mudanças de concentração (e, portanto, de velocidade de reação) e não são mensuráveis por si só.

Os valores dos expoentes só podem ser determinados por experimentos, e podem ou não ser os valores dos coeficientes na equação química balanceada. Os valores dos expoentes geralmente são 0, 1, 2 ou 3, e até frações. Quando uma reação apresenta ordens parciais que não são números inteiros, pode-se determinar as velocidades iniciais de reação para diversas concentrações de qualquer componente, mantendo outras concentrações constantes.

As ordens parciais de uma reação são parâmetros determinados experimentalmente, e como tal, podem ter qualquer valor, não necessariamente inteiro e positivo. Quando as ordens parciais não são números inteiros, não é possível obter as ordens de reação através de um raciocínio tão simples.

Para uma lei cinética genérica, pode-se determinar as velocidades iniciais de

reação para diversas concentrações de qualquer componente aplicando-se logaritmo a equação. De igual modo, se procederia em relação aos outros componentes para determinar as ordens parciais.

O experimento a ser realizado determinará a ordem dos íons tiosulfato e dos íons hidrogênio para a reação abaixo:



Este método utilizado é conhecido como o do isolamento combinado com o método das velocidades iniciais. Para cada espécie química reagente determina-se a ordem através da medida da velocidade inicial da reação mantendo-se a concentração das outras espécies praticamente constante, ou seja, em grande excesso. Equações necessárias para a determinação:

$$V_0 = k[A_0]^a$$

$$\text{Log } V_0 = \text{log } k + a \text{ log}[A]_0$$

Sendo:

$a$  = ordem em relação a espécie química  $A$ ;

$k$  = constante de velocidade x concentração das outras espécies químicas;

$V_0$  = velocidade inicial;

$[A]_0$  = concentração inicial da espécie química  $A$

$$V_m \propto 1/\Delta t$$

sendo:

$V_m$  = velocidade média quando produto=constante.

## 2.1 – Lei da velocidade de Ordem Zero:

A reação é de ordem zero quando a velocidade da reação química é independente da concentração do reagente. Reações de ordem zero não são muito comuns. A maioria das

reações químicas segue leis de velocidades de primeira e segunda ordem.

Em uma reação de ordem zero a equação seria de uma reta decrescente da concentração em função do tempo (HOUSE, 2007).

## **2.2 – Lei da velocidade de Primeira Ordem:**

Reações de primeira ordem são aquelas nas quais a velocidade da reação química é proporcional à concentração de um reagente. A lei da velocidade de primeira ordem é uma das formas mais comuns da lei da velocidade.

De uma forma geral:  $A \rightarrow B$ , resultando em um gráfico de  $\ln[A]$  versus *tempo* linear com uma inclinação de  $-k$ . Para testar esta lei, é necessário dispor de dados para a reação que consiste na concentração de  $A$  como uma função do tempo. Isto sugere que, para determinar a concentração de algumas espécies, neste caso  $A$ , um simples, confiável, rápido procedimento e métodos analíticos são geralmente usados com eficácia. Além disso, deve-se medir o tempo, o que não é um problema a menos que a reação seja muito rápida.

## **2.3 – Lei da velocidade de Segunda Ordem:**

Reações de segunda ordem são aquelas nas quais a velocidade da reação química é proporcional ao produto das concentrações de dois reagentes. Leis da velocidade de segunda ordem envolvem dois reagentes e, para ambos, a concentração depende do tempo. A forma mais simples de uma reação de segunda ordem é obtida quando as duas moléculas de reagentes são idênticas.

Uma lei da velocidade de segunda ordem deve envolver dois reagentes uma vez que duas concentrações estão envolvidas, mas os dois reagentes não necessitam que sejam diferentes.

Esquemáticamente, seria o a seguinte reação:  $2A \rightarrow \text{Produtos}$ .

O que representaria uma reta crescente. O gráfico de  $1/[A]$  versus *tempo* deve ser uma linha reta com uma inclinação de  $k$  e um intercepto de  $1/[A]_0$  se a reação for de segunda ordem.

## 2.4 – O Método das Concentrações em Excesso:

Para se determinar a ordem da reação por esse método, utilizam-se em excesso todos os reagentes, exceto um. Assim, as concentrações dos reagentes em excesso não sofrem variações muito grandes se comparado ao reagente que não está em excesso.

Como um exemplo, consideremos a seguinte reação  $aA + bB \rightarrow \text{Produtos}$ . A equação da velocidade seria desenvolvida sobre a seguinte analogia: se a concentração de B está em excesso em relação a A, esta não irá variar significativamente enquanto que a concentração de A muda em uma quantidade que pode ser representada.

Segundo House (2007) o procedimento pode ser repetido com A em excesso em relação a B. O método das concentrações em excesso proporciona uma condição de pseudo-reação de ordem n devido ao excesso dos outros reagentes.

## 3 – Objetivo

Este experimento tem por objetivo determinar a ordem dos íons tiosulfato e dos íons hidrogênio para a reação abaixo:



## 4 – Materiais e Métodos

### 4.1 – Materiais:

- Béqueres;
- Cronômetro;
- Buretas;
- Suporte universal;
- Pipetas;

- Pipetador;
- Bastão de vidro.

#### 4.2 – Reagentes:

- Solução aquosa de tiosulfato de sódio  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ;
- Solução de ácido clorídrico  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;
- Solução de ácido clorídrico  $1,8 \text{ mol L}^{-1}$ ;
- Solução de ácido clorídrico  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.3 – Métodos:

Foi respectivamente realizado, dois experimentos: um com a concentração de HCl (ácido clorídrico) constante variando a concentração de tiosulfato e outro, sendo este o inverso, mantendo constante a concentração do tiosulfato e variando a concentração do HCl.

No primeiro experimento, no qual a concentração dos íons  $\text{H}^+$  foi mantida constante:

- Foi separado e devidamente identificado 5 béqueres: A, B, C, D e E. Dentro de cada um foi adicionado 5 mL de ácido clorídrico cuja concentração era de  $1,8 \text{ mol L}^{-1}$ .
- Outros 5 béqueres também foram separados e nomeados:  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A_5$ . Em cada um destes foi colocado uma amostra de tiosulfato de concentração  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ; logo após, foi efetuada a diluição do tiosulfato presente nos béqueres  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  e  $A_5$ , de modo que fosse possível analisar a influência da concentração deste reagente no experimento. No béquer  $A_1$  foi adicionado 25 mL de tiosulfato, somente. No béquer  $A_2$ , foi colocado 20 mL de tiosulfato mais 5 mL de água destilada para que a diluição acontecesse e, conseqüentemente, houvesse uma alteração na concentração de tiosulfato. O mesmo procedimento foi feito nos demais béqueres: no  $A_3$  foi adicionado 15 mL de tiosulfato e mais 10 mL de água; no béquer  $A_4$  foram 10 mL de reagente mais 15 mL de água; e, por fim, no  $A_5$  foram adicionado 5 mL de tiosulfato mais 20 mL de água.
- Logo após as diluições serem realizadas, foi feita a mistura de ácido e tiosulfato,

sendo que o HCl foi misturado ao tiossulfato. Respectivamente, A em A<sub>1</sub>, B em A<sub>2</sub>, C em A<sub>3</sub>, D em A<sub>4</sub> e E em A<sub>5</sub>. Foi adotado um padrão para a determinação dos tempos de cada reação, de acordo com a turvação da mistura.

- d) Os tempos de ocorrência de cada reação foi devidamente anotado para a execução dos cálculos.

No segundo procedimento, cuja concentração de HCl variou enquanto que a de tiossulfato permaneceu constante:

- a) Para a segunda experiência foram necessário 6 béqueres. Três deles, nomeados A, B, e C, continham, respectivamente, 25 mL de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de concentração 0,15 mol L<sup>-1</sup>.
- b) Os outros três béqueres, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub>, receberam 5mL de HCl, de concentrações 3 mol L<sup>-1</sup>, 1,8 mol L<sup>-1</sup> e 0,6 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente.
- c) Foi feita a mistura de reagentes, sendo que o ácido adicionado à solução de tiossulfato: A<sub>1</sub> em A, A<sub>2</sub> em B e A<sub>3</sub> em C.
- d) De acordo com o padrão adotado anteriormente, foi anotado o tempo de processamento de cada reação e feito os cálculos para a determinação da pseudo-ordem da reação.

## **5– Resultados e Discussões**

### **5.1– Primeiro procedimento:**

Para o valor das concentrações após as diluições de tiossulfato, foi feito um cálculo simples utilizando a seguinte equação:

$$C_1V_1=C_2V_2.$$

Essa equação é a equação de diluição, que nos dá exatamente a concentração de tiossulfato após a adição de solvente, no caso, a água destilada. Segue os cálculos:

$$\begin{array}{cccc}
 0,15 \times 20 = C_2 \times 25 & 0,15 \times 15 = C_2 \times 25 & 0,15 \times 10 = C_2 \times 25 & 0,15 \times 5 = C_2 \\
 & \times 25 & & \\
 C_{2a} = 0,12 \text{ mol L}^{-1} & C_{2b} = 0,09 \text{ mol L}^{-1} & C_{2c} = 0,06 \text{ mol L}^{-1} & C_{2d} = 0,03 \\
 & \text{mol L}^{-1} & & 
 \end{array}$$

Após os cálculos, os béqueres ficaram com as seguintes concentrações:

- $A_1 \rightarrow$  25 mL de tiossulfato  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ;  
 $A_2 \rightarrow$  25 mL de tiossulfato  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ;  
 $A_3 \rightarrow$  25 mL de tiossulfato  $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ ;  
 $A_4 \rightarrow$  25 mL de tiossulfato  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ ;  
 $A_5 \rightarrow$  25 mL de tiossulfato  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ .

A tabela a seguir relaciona, de forma simplificada, todos os dados: o volume dos reagentes gastos – tiossulfato e ácido clorídrico –, as concentrações do tiossulfato após as diluições e o respectivo tempo de cada reação, de acordo com a turvação de cada processo.

**Tabela 1: Resultados da reação do tiossulfato de sódio com ácido clorídrico**

Béquer	Volume da Solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)	Volume $\text{H}_2\text{O}$ (mL)	Volume $\text{HCl}$ 1,8 $\text{mol L}^{-1}$ (mL)	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	t (s)
A1	25,0	0,0	5,0	0,15	21
A2	20,0	5,0	5,0	0,12	28
A3	15,0	10,0	5,0	0,09	39
A4	10,0	15,0	5,0	0,06	69
A5	5,0	20,0	5,0	0,03	165

Para encontrar a lei de velocidade da reação de acordo com a variação da concentração de um dos reagentes, foi feito os cálculos conforme especificado a seguir.

Utilizando o método do isolamento, no qual um dos reagentes é colocado em excesso de acordo com a estequiometria da reação, temos que a lei de velocidade é a seguinte:

$$v = k[A]^a[B]^b. \text{ (equação I)}$$

No primeiro procedimento, o reagente  $A$  ( $HCl$ ) foi colocado em excesso. Logo:

$$[A] \gg \gg \gg [B].$$

De acordo com essa determinação, a lei de velocidade dessa reação passa a ser a seguinte:

$$k' = k[A]^a, \text{ substituindo na equação I, temos que:}$$

$$v = k'[B]^b \text{ (equação II).}$$

Esta equação final nos dá uma reação de *pseudo-ordem*  $b$ . É dita com ‘pseudo’ por não ser a verdadeira ordem, pois o expoente do reagente  $A$  foi propositalmente desconsiderado, de modo que pode-se, por fim, encontrar o valor de  $b$  e, posteriormente, encontrar o valor da ordem da reação.

Submetendo a equação II ao ‘log’, para torná-la uma equação de primeiro grau – com gráfico linear –, poderemos chegar a um meio passível de se encontrar o valor de  $b$ , conforme especificado a seguir:

$$\log v = \log k' [B]^b$$

$$\log v = \log k' + \log [B]^b$$

$$\log v = \log k' + b \log [B] \quad \therefore v = t^{-1}$$

$$\log t^{-1} = \log k' + b \log [B]$$

$$y = n + m x$$

Onde  $b$  ( $m = b$ ) configure a inclinação da reta do gráfico e, portanto, reflete o valor da ordem da reação.

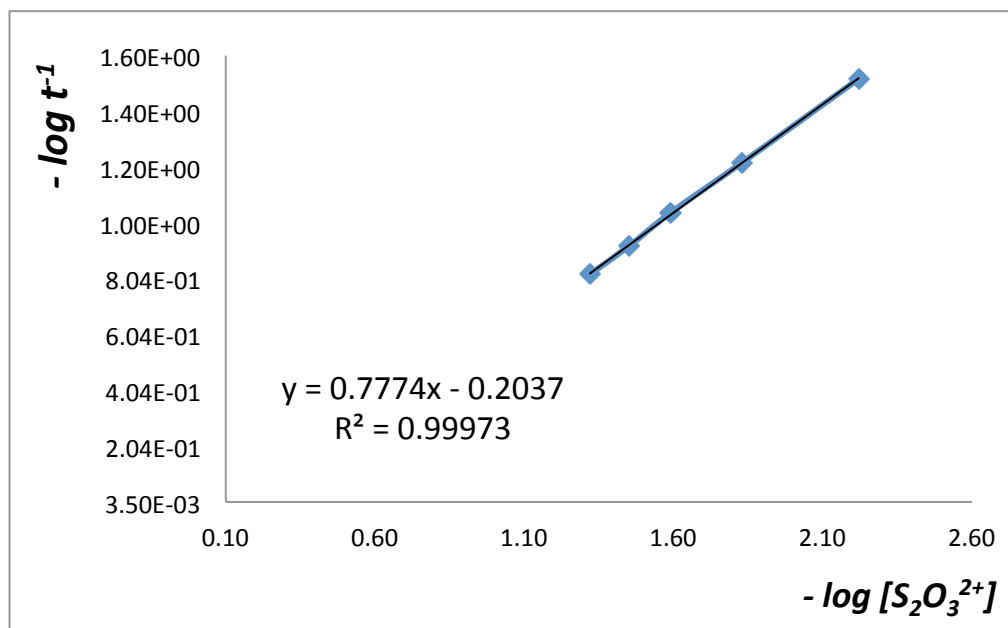


Para a construção do gráfico, foram realizados os cálculos do logaritmo do inverso de cada tempo e das respectivas concentrações, conforme mostrado na tabela a seguir:

**Tabela 2 - Dados para construção do gráfico (figura 1)**

t (s)	$[S_2O_3^{2-}]$ (mol L <sup>-1</sup> )	$\log t^{-1}$	Log $[S_2O_3^{2-}]$
21	0,15	-1,32	-0,82
28	0,12	-1,45	-0,92
39	0,09	-1,59	-1,05
69	0,06	-1,84	-1,22
165	0,03	-2,22	-1,52

Segue gráfico referente ao primeiro procedimento, no qual houve a variação somente do tiossulfato. Pelo gráfico, podemos ver que o experimento foi concebido e que a linearidade do mesmo está dentro dos padrões aceitáveis.



**Figura 1 - Gráfico da Lei de Velocidade com variação de [B], ou seja, de tiossulfato**

O Coeficiente de determinação, também chamado de  $R^2$  é uma medida usada para estimar corretamente os valores da variável resposta  $\hat{y}$ . O  $R^2$  indica quanto da variância da variável resposta é explicada pela variância das variáveis explicativas. Seu valor está no intervalo de 0 a 1: Quanto maior, mais explicativo é o modelo. No gráfico obtido de acordo

com os resultados do experimento, se o  $R^2$  de determinado modelo é 0,999, significa que 99,9% da variância de  $-\log t^{-1}$  é explicada pela variância de  $-\log [S_2O_3^{2+}]$ . Logo, os resultados são plausíveis e dignos de aceitação.

De acordo com a regressão obtida com os valores demonstrados no gráfico, temos que o valor de  $b$  é de 0,777. Com esse valor encontraremos o valor da ordem global da reação após os cálculos do segundo procedimento.

## 5.2 – Segundo procedimento:

No segundo procedimento cuja concentração de tiosulfato foi mantida constante a  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  e a de HCl variou, os cálculos também são os mesmos do primeiro procedimento para se encontrar a lei de velocidade da reação, só que colocando o reagente  $B$  em excesso.

$$v = k[A]^a[B]^b. \text{ (equação I)}$$

$$[B] \gg \gg \gg [A].$$

$$v = k''[A]^a \text{ (equação II).}$$

$$\log v = \log k'' [A]^a$$

$$\log v = \log k'' + \log [A]^a$$

$$\log v = \log k'' + a \log [A] \quad \therefore \quad v = t^{-1}$$

$$\log t^{-1} = \log k'' + a \log [A]$$

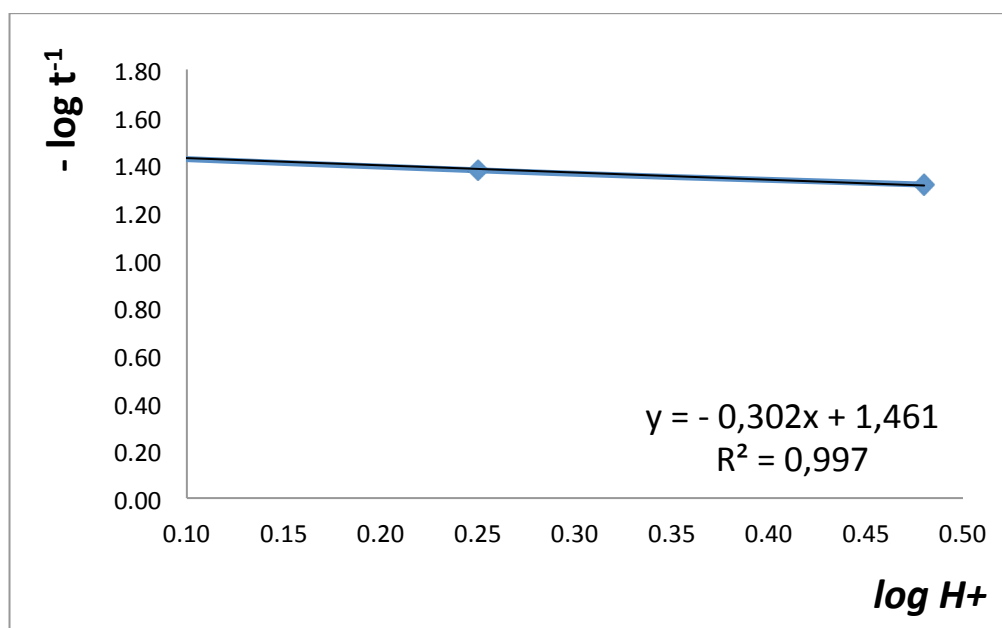
$$y = n + m x$$

Da mesma forma do procedimento anterior, os dados para construção do gráfico foram devidamente relacionados na tabela seguinte, que mostra o tempo de processamento de cada reação, a concentração de ácido clorídrico, solvente que varia, o logaritmo do inverso do tempo e o logaritmo de cada concentração de HCl.

**Tabela 3 - Dados do segundo procedimento e cálculos para a construção do gráfico**

t (s)	$[H^+]$ (mol L <sup>-1</sup> )	log t <sup>-1</sup>	Log [H <sup>+</sup> ]
21	3,0	-1,32	0,48
24	1,8	-1,38	0,25
34	0,6	-1,53	-0,22

O gráfico a seguir é referente ao segundo procedimento, com os valores obtidos de acordo com os cálculos efetuados, conforme demonstrado na tabela 3.



**Figura 2 - Gráfico da Lei de Velocidade com variação da [HCl]**

De acordo com a regressão do gráfico, pode-se notar que o procedimento foi efetivado de maneira plausível. Neste segundo procedimento, vemos que o valor de  $a$  é de -0,302.

Para encontrar o valor da Ordem Global da reação, basta somar o valor de  $b$ , encontrado no primeiro experimento, com esse valor de  $a$ . A Lei de Velocidade Global é  $v = k[A]^a[B]^b$ , logo o valor da respectiva ordem global é:

Ordem Global para a Reação:



$$a + b = 0,777 + (-0,302) = \mathbf{0,475}.$$

De acordo com os procedimentos realizado e com os cálculos minuciosamente efetuados, temos que a ordem da reação entre o tiosulfato de sódio e o ácido clorídrico é de **0,475**.

## 6 – Conclusão

Os resultados das medidas para a determinação da velocidade de uma reação mostram que as taxas de variação dependem da concentração de reagentes (e, algumas vezes, produtos). É possível representar essa dependência em termos de equações diferenciais conhecidas como *leis de velocidade*. As soluções dessas equações são utilizadas para prever as concentrações de espécies, em qualquer momento após o início da reação. A forma da lei de velocidade também fornece certa compreensão sobre a série de passos elementares através dos quais uma reação ocorre.

A tarefa fundamental neste contexto é a construção da lei da velocidade a partir de um mecanismo proposto e sua comparação com a experiência. Segundo Atkins e De Paula (2006), etapas elementares simples possuem leis de velocidade simples e essas leis podem ser combinadas em conjunto, utilizando-se uma ou mais aproximações.

Entre essas aproximações figuram a da etapa determinante da velocidade de uma reação, a da concentração em estado estacionário de um intermediário e a da taxa de equilíbrio de algumas reações.

Com o objetivo de se determinar experimentalmente a ordem da velocidade da reação de Maucourt-Fissen, pode-se utilizar o método das concentrações em excesso, como foi feito nestes experimentos. Esse método consiste em utilizar em excesso todos os

reagentes, exceto um. Deste modo, as concentrações dos reagentes em excesso podem ser consideradas constantes.

O método empregado das concentrações em excesso deduziu que a reação é de ordem 0,475. Os pontos mais distantes da reta dos Gráficos podem ser explicados por erro de cronometragem.

## **7 – Referências Bibliográficas**

Disponível em:

- <http://chemistryonboard.blogspot.com.br/2010/10/determinacao-da-ordem-da-reacao-entre.html>;
- [http://www.fisica.ueg.br/ademir/aulas/aula\\_ii02.pdf](http://www.fisica.ueg.br/ademir/aulas/aula_ii02.pdf);
- <http://www.ebah.com.br/content/ABAAejj8AI/relatorio-pratico-cinetica-quimica>;
- <http://www.geocities.ws/ramos.bruno/academic/ordem.pdf>.

Acessado em: 14 de Janeiro de 2013.