

INFORME-SE SOBRE A QUÍMICA

Eduardo Leite do Canto

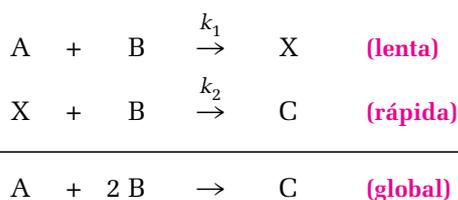
Autor de *Química na Abordagem do Cotidiano* – Editora Saraiva

E se a etapa lenta não for a primeira?

Concentração de intermediário não figura na lei cinética.

Um tipo clássico de exercício de cinética química é aquele em que um mecanismo de duas ou mais etapas que compõem uma reação global é apresentado, incluindo a informação de qual é a etapa mais lenta, e pede-se a lei cinética da reação global. Nesse tipo de exercício, no ensino médio e em vestibulares, na grande maioria das vezes a etapa lenta (etapa determinante da velocidade) é a primeira. Por que será?

Numa situação como por exemplo



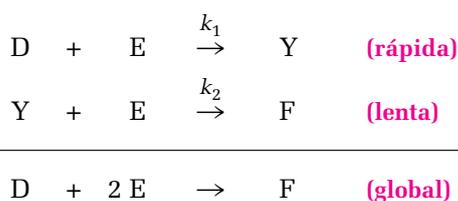
tem-se

$$v_{\text{global}} = v_{\text{lenta}} = k_1[\text{A}][\text{B}]$$

Nessa expressão de velocidade, aparecem as concentrações de espécies reagentes da reação global. Ela pode ser confrontada com a lei cinética determinada experimentalmente, na qual também figuram concentrações de reagentes da reação global. Mas, e se a etapa lenta não for a primeira?

Bem, nesse caso, aparecerá na expressão da lei cinética a concentração de um ou mais intermediários e, assim, deve-se expressar a(s) concentração(ões) desse(s) intermediário(s) em função das concentrações dos reagentes. Isso torna a análise mais complexa para o ensino médio.

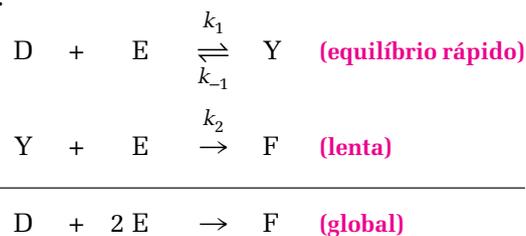
Considere, como exemplo, o mecanismo



para o qual

$$v_{\text{global}} = v_{\text{lenta}} = k_2[\text{Y}][\text{E}]$$

Um procedimento frequente em casos como esse é considerar que, já que a primeira etapa é bem mais rápida que a segunda, então a reação inversa da primeira etapa também é. (Em outras palavras, a energia de ativação da reação direta da primeira etapa e a da reação inversa da primeira etapa são bem menores que a energia de ativação da segunda etapa.) Então, a primeira etapa estabelece rapidamente o equilíbrio químico. Assim, pode-se expressar [Y] em função de [D] e [E]:



Igualando a velocidade da primeira etapa direta (v_1) com a da inversa (v_{-1}):

$$v_1 = v_{-1}$$

$$k_1[\text{D}][\text{E}] = k_{-1}[\text{Y}]$$

$$[\text{Y}] = (k_1/k_{-1})[\text{D}][\text{E}] = K_1[\text{D}][\text{E}]$$

Nessa expressão, k_{-1} é a constante cinética da reação inversa da primeira etapa e K_1 é a constante de equilíbrio dessa etapa. Substituindo [Y] na lei cinética, chega-se a:

$$v_{\text{global}} = v_{\text{lenta}} = (k_1/k_{-1})k_2[\text{D}][\text{E}]^2 = K_1k_2[\text{D}][\text{E}]^2$$

$$v_{\text{global}} = k_{\text{obs}}[\text{D}][\text{E}]^2$$

em que a constante cinética observada (k_{obs}) é igual a $(k_1/k_{-1})k_2$ ou K_1k_2 .



E isso tem a ver com...

- Lei cinética — v. 2, unidade G, e vu, cap. 22

Química na Abordagem do Cotidiano, 3 volumes.
Química na Abordagem do Cotidiano, volume único.