

INFORME-SE SOBRE A QUÍMICA

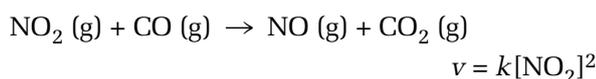
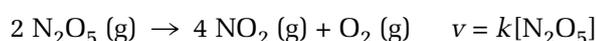
Eduardo Leite do Canto

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

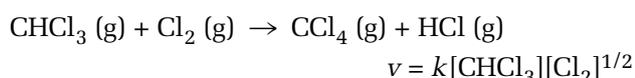
Existe ordem de reação meio?

Um fator $[A]^{1/2}$ na lei cinética fornece informação relevante sobre o mecanismo.

A lei cinética de uma reação é uma constatação experimental. Embora frequentemente as ordens de reação sejam números inteiros, como, por exemplo, em

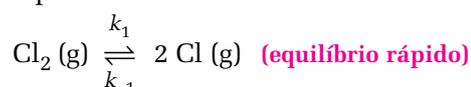


há casos de ordem de reação fracionária, como em



A presença de um fator $[A]^{1/2}$ indica que, no mecanismo, muito provavelmente ocorre dissociação de uma molécula de A em uma etapa anterior à determinante da velocidade.

Veja, por exemplo, um mecanismo proposto para a reação equacionada acima:



Considerando que a etapa lenta é a segunda:

$$v_{\text{global}} = v_{\text{lenta}} = k_2[\text{Cl}][\text{CHCl}_3]$$

Como Cl é um intermediário, devemos expressar [Cl] em função da(s) concentração(ões) de reagente(s), conforme discutido no boletim anterior.

Igualando a velocidade da direta e da inversa da primeira etapa:

$$v_1 = v_{-1}$$

$$k_1[\text{Cl}_2] = k_{-1}[\text{Cl}]^2$$

$$[\text{Cl}]^2 = (k_1/k_{-1})[\text{Cl}_2]$$

$$[\text{Cl}] = (k_1/k_{-1})^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} \quad \text{ou}$$

$$[\text{Cl}] = (K_1)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Substituindo [Cl] na expressão de velocidade:

$$v_{\text{global}} = k_2(k_1/k_{-1})^{1/2} [\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

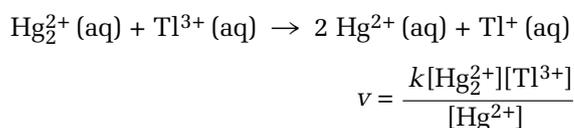
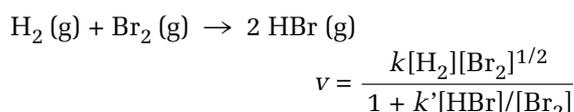
$$v_{\text{global}} = k_2(K_1)^{1/2} [\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

$$v_{\text{global}} = k_{\text{obs}}[\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Como se vê nesse exemplo, o fator $[\text{Cl}_2]^{1/2}$ decorre da dissociação da molécula de Cl_2 em uma etapa que antecede à determinante, que é a segunda.

Ordens 1/2 e 3/2 ocorrem com certa frequência em reações radicalares em cadeia, tais como a cloração de alcanos e as polimerizações por radicais livres.

Há casos mais complexos de leis cinéticas, que não costumam ser mencionados no ensino médio, como, por exemplo:



Mesmo nesses casos, há mecanismos propostos que permitem deduzir expressões de velocidade concordantes com as leis cinéticas observadas na prática.



E isso tem a ver com...

- Lei cinética — v. 2, unidade G, e vu, cap. 22
- Halogenação de alcanos — v. 3, cap. 15, e vu, cap. 29
- Polimerização — v. 3, unidade I, e vu, cap. 33

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