

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Estudos sobre Cinética Química e Velocidade de Reação

Angelo Siguemura Souza

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	3
2. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA VELOCIDADE DA REAÇÃO NO ESTUDO DA QUÍMICA.....	4
3. CONCEITOS INICIAIS DE VELOCIDADE DE REAÇÃO.....	5
4. ABORDAGEM HISTÓRICA DA CINÉTICA QUÍMICA E SURGIMENTO DA LEI DE VELOCIDADE.....	7
5. A IMPORTÂNCIA DOS GRÁFICOS NO ENTENDIMENTO CONCEITUAL DE CINÉTICA QUÍMICA	12
5.1. Gráfico de Concentração de reagente x tempo	13
5.2. Dedução das equações matemáticas dos principais comportamentos cinéticos de Concentração de reagente x tempo	15
5.3. Gráficos de Velocidade de reação x Temperatura	18
5.4. Gráficos de Energia do sistema x Coordenada de reação	19
6. A RELAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE COM OS FATORES QUE AFETAM A VELOCIDADE DE REAÇÃO.....	22
7. A REGRA DE VAN'T HOFF E SUA ABORDAGEM NO ENSINO MÉDIO.....	25
8. REAÇÃO ELEMENTAR E MOLECULARIDADE	26
9. MECANISMOS DE REAÇÃO	29
10. FATORES QUE AFETAM A VELOCIDADE DE REAÇÃO	35
10.1. Concentração Dos Reagentes.....	35
10.2. Estado Físico Dos Reagentes	35
10.3. Pressão.....	36
10.4. Temperatura.....	37
10.5. Catalisadores	38
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39

1. INTRODUÇÃO

Este livreto tem como objetivo auxiliar professores do ensino médio na abordagem do tema cinética química. Este trabalho foi baseado em uma pesquisa de dissertação sobre como o tema velocidade de reação é abordado por *sites* disponíveis na internet. O referencial teórico utilizado na pesquisa de dissertação foi a epistemologia histórica de Gaston Bachelard (1996), em especial a parte de sua teoria que aborda os obstáculos epistemológicos. Segundo este autor em sua obra a formação do espírito científico “o conhecimento do real é luz que sempre projeta alguma sombra”. Nunca é imediato e pleno. O tema: cinética química é um tópico da ciência que estuda a velocidade com que as reações químicas ocorrem e os respectivos mecanismos reacionais envolvidos.

A compreensão deste assunto envolve o conhecimento de outros conceitos do campo da química abordados na termodinâmica, na teoria cinética dos gases entre outros. Assim como vários temas do conhecimento humano, estudantes do mundo todo possuem noções prévias ou alguma ideia sobre o assunto Velocidade de reação e cinética química. Além disso, no próprio contato dos estudantes com o tema Velocidade de reação podem surgir obstáculos a aprendizagem. Segundo Gaston Bachelard (1996): “é no âmago do próprio ato de conhecer que aparecem, por uma espécie de imperativo funcional, lentidões e conflitos”. Estes dois fatores podem dificultar a aprendizagem ou direcioná-la a um caminho de inércia.

Outra questão relevante ao tema é a dificuldade dos estudantes com a linguagem utilizada no campo das ciências químicas e suas notações. Diante disto, o professor escocês Alex Johnstone (1930-2017) propôs um triângulo, chamado de triângulo de Johnstone, ou em inglês, *Chemical Triplet*, o qual divide o conhecimento químico em três níveis de abrangência: macroscópico, submicroscópico e simbólico (JOHNSTONE, 2000). Muitos estudantes aprendem a química por meio apenas da dimensão simbólicas, que tentam descrever através de modelos o que ocorre de fato a nível microscópico. Muitas das vezes, os estudantes não conseguem correlacionar o que aprendem na dimensão simbólica com os fenômenos a nível macro e microscópico.

A aprendizagem do tema velocidade de reação passa através do entendimento dos fenômenos que ocorrem no mundo real (dimensão micro e macroscópicas), que são ensinadas aos estudantes através de representações de reações químicas, representações matemáticas e notações químicas (dimensão representacional), que tentam através de

modelos e representações explicar os acontecimentos fenomenológicos e a realidade do mundo.

Baseados nestas questões, este livreto propõe um material didático para guiar os professores do ensino médio a abordar questões relevantes dentro do estudo sobre Velocidade de reação e cinética química, com discussões de questões históricas relevantes ao entendimento de leis e modelos cinéticos, discussões de questões experimentais, discussões sobre conceitos e aplicações de modelos utilizados nas ciências para explicar a realidade, entre outras discussões que visam um olhar fora caixa sobre o estudo deste tema, como o objetivo de que o ensino da cinética química não se baseie apenas na memorização e aplicação de fórmulas sem discussões sobre a importância de cada tópico conceitual na aprendizagem do conceito como um todo.

2. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA VELOCIDADE DA REAÇÃO NO ESTUDO DA QUÍMICA

A química é a área do conhecimento humano que estuda a matéria e suas transformações. Tudo que observamos ao nosso redor, desde a água, o ar, os animais, as invenções e criações humanas, o universo do qual fazemos parte e o próprio corpo humano, são formados por matéria e energia. Podemos inserir tudo que observamos como parte de um mundo material e inserido na dimensão macroscópica. Contudo, a matéria é formada por uma grande quantidade de espécies químicas, tais como átomos, moléculas e íons. Por sua vez, estas pequenas entidades fazem parte de um mundo microscópico, o qual nós seres humanos não conseguimos observar a olho nu. Este universo microscópico possui suas próprias leis físicas que a regem e que a ciência tem tentado, através de modelos físicos e matemáticos, descrevê-los e assim entender seu comportamento.

Qualquer tópico estudado dentro da química tem conexão direta e necessita da compreensão do que é matéria, do que ela é formada e de como a situamos na dimensão representacional. Portanto, a aprendizagem dos conceitos de velocidade de reação passa primeiramente pelo entendimento dos conceitos de matéria e suas transformações físicas e químicas, além de possuírem conexões com outros tópicos da química, como a termodinâmica, equilíbrio químico, etc.

3. CONCEITOS INICIAIS DE VELOCIDADE DE REAÇÃO

Em praticamente todas as aulas sobre cinética química, a primeira abordagem feita pelo professor é a definição do conceito de cinética aplicada à química e seu campo de estudo. Muitas aulas começam com a seguinte definição básica: cinética química é o estudo da velocidade das reações químicas e dos fatores que a afetam. O primeiro obstáculo epistemológico que surge com esta definição inicial está relacionado aos conhecimentos prévios que os estudantes possuem sobre a palavra “velocidade”, e que remete aos conhecimentos do senso comum sobre objetos em movimento. Para qualquer leigo em ciência, a palavra velocidade remete a ideia de movimento, algo que não estaria estático. Para o estudante que tenha noções básicas de física, o conceito de cinética está relacionado ao estudo da velocidade de corpos, dentro do campo da cinemática.

Uma abordagem inicial interessante seria a discussão das diferenças do conceito de velocidade no campo da cinética química, quando o comparamos aos conceitos de velocidade abordados na física. O termo: “cinética” é utilizado na cinemática para descrever o campo da física que estuda os movimentos dos corpos e suas consequências. Intuitivamente, o termo: “cinética” remete a ideia de movimento e sugere que algo físico o possui. Já no campo de estudo da química, o termo cinética ganha uma nova interpretação. A cinética química é um ramo da química que estuda as velocidades com as quais as reações químicas ocorrem. Estas discussões contribuem para esclarecer aos estudantes a principal diferença do termo “velocidade” nestes dois contextos. Apesar disto parecer intuitivo ao professor, o mesmo pode não acontecer aos discentes do ensino médio, que não possuem o mesmo nível de conhecimentos e intuições de um professor da área de química.

Outra abordagem que pode ser utilizada pelos professores é o conceito geral de velocidade, para qualquer propriedade de interesse. Neste caso, a velocidade é definida como “a mudança do valor de uma propriedade pelo tempo que ela leva para ocorrer” (AKTINS, 2006). Esta definição define a velocidade média de uma propriedade e não é capaz de precisar com exatidão a velocidade de uma propriedade em um ponto específico do tempo. Esta abordagem pode ser utilizada pelos professores para discussões das diferenças entre velocidade média e velocidade instantânea de uma propriedade e posteriormente ser estendido ao conceito de velocidade de reação, dentro de uma visão de estudo da cinética química.

Apesar de banal, torna-se enriquecedor discussões de que os reagentes a nível macroscópico, durante uma reação química, podem visualmente estar estáticos, porém a

nível microscópico as espécies químicas (átomos, moléculas ou íons) estão em constante grau de agitação e movimento cinético e apresentam velocidade. A partir deste ponto, é possível diferenciar dois conceitos de velocidade em química. O primeiro diz respeito ao estudo do grau de agitação molecular que as espécies químicas podem ter. A velocidade destas espécies está diretamente relacionada à temperatura do meio. Quanto maior a temperatura, maior o grau de agitação molecular e maior a velocidade das espécies químicas.

Já o conceito de velocidade de reação está relacionado à taxa com que produtos são convertidos em reagentes e se difere do conceito de velocidade relacionado ao grau de agitação molecular. Porém, os conceitos de velocidade estudados em teoria das colisões ajudam os discentes no entendimento de como ocorrem às transformações químicas em nível microscópico, por meio do choque entre as espécies de reagentes.

Alguns conceitos da química podem ser novamente abordados antes de iniciar as discussões sobre o conceito de velocidade de reação. Por exemplo, o professor pode realizar uma revisão sobre os conceitos de matéria e suas transformações, uma vez que a cinética química estuda as velocidades de reações. É fundamental que o estudante possa ser capaz de compreender e dominar os conceitos relacionados às reações químicas, o que torna mais clara a noção de que a velocidade de reação mede a taxa de variação dos reagentes sendo convertida em produtos e como a variação das espécies de reagentes afeta a velocidade com que isso ocorre.

Outras duas questões relevantes norteiam as transformações da matéria. A primeira diz respeito à possibilidade de uma reação química de interesse poder ocorrer. A segunda questão fundamental é: Se caso uma determinada reação possa ocorrer, quanto tempo ela leva para atingir o equilíbrio dinâmico entre as espécies de reagentes e produtos? As previsões da possibilidade de uma reação química ocorrer são estudadas pela termodinâmica, enquanto as questões relacionadas ao tempo e ao caminho percorrido entre reagentes e produtos estão dentro do estudo da cinética química.

Estas duas discussões também são interessantes de serem abordadas pelos docentes, pois situam para os estudantes o campo de abrangência da termodinâmica e suas limitações. Uma abordagem preliminar que mencionem estes limites ajuda na compreensão de que a termodinâmica estuda as variações de energia que as reações químicas podem apresentar, assim como a possibilidade de uma reação química poder

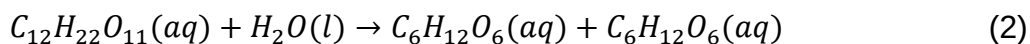
ocorrer ou não de acordo com a energia livre de Gibbs. Caso esta seja negativa a reação é espontânea e favorável a ocorrer.

A termodinâmica também estuda as relações de equilíbrio químico entre reagentes e produtos o que permite previsões acerca dos rendimentos das reações químicas. Uma vez compreendidos estes conceitos fundamentais, pode-se concluir que a termodinâmica os estados iniciais e finais das reações químicas, mas não é capaz de prever o caminho percorrido entre reagentes e produtos, os estados intermediários da reação e nem de prever o tempo para que as reações químicas ocorram.

4. ABORDAGEM HISTÓRICA DA CINÉTICA QUÍMICA E SURGIMENTO DA LEI DE VELOCIDADE

Uma abordagem da cinética química em termos históricos e de como surgiram os primeiros estudos cinéticos contribui para que o estudante consiga compreender e entender, primeiramente, que o conhecimento da cinética química é empírico e obtido por experimentos e, por conseguinte, entender a linha temporal de como os modelos foram surgindo, os protagonistas envolvidos por trás destes e as nomenclaturas corretas utilizadas para descrevê-las. Será realizada uma abordagem histórica sobre a cinética química para demonstrar aos professores as vantagens de utilizá-la, além de apresentar alguns equívocos muito comuns utilizados no ensino deste tema.

Os primeiros estudos cinéticos basearam-se na observação de reações químicas e no comportamento durante a transformação de reagentes em produtos. As primeiras observações permitiram deduzir que cada reação química ocorre com determinada velocidade e que algumas reações ocorrem mais lentamente que outras, cinética mais lenta, enquanto algumas outras reações ocorrem quase que instantaneamente. Muitos cientistas realizaram experimentos para construir um modelo teórico que permitisse a compreensão do comportamento cinético das reações químicas. Entre estes estudos, em 1850 o cientista Ludwig Ferdinand Wilhelmy realizou uma investigação acerca da inversão da sacarose, no qual este açúcar é decomposto em glicose e frutose, de acordo com a reação abaixo:



As experiências realizadas por Wilhelmy demonstraram que a velocidade desta reação possui um determinado valor a cada instante de tempo ao longo da reação e que este valor é proporcional à concentração de sacarose, que ainda não reagiu. Wilhelmy também observou que a velocidade da reação não permanece constante ao longo do tempo reacional e que seus valores são pontuais e dependentes da concentração de sacarose para um determinado tempo reacional.

Outros estudos realizados por Marcellin Berthelot e Pean de Saint-Gilles em 1862, por meio de experimentos, mostraram que a velocidade de reação da esterificação do ácido acético com álcool etílico é proporcional à concentração de cada um destes dois reagentes. A conclusão retirada destes dois estudos, em que ambos os experimentos não tiveram conexões, permitiram demonstrar que a concentração de reagentes altera a velocidade de reação.

Em 1864, estudos realizados por Guldberg e Waage permitiram a enunciação da primeira lei empírica que correlaciona a concentração de reagentes com a velocidade de reação química, que recebeu o nome de lei da ação das massas. Segundo Guldberg e Waage (1864, p. 523) a lei de ação das massas possui o seguinte enunciado:

“Em meio homogêneo, a velocidade de reação é, a cada instante, proporcional ao número de moléculas-gramas dos reagentes não transformados presentes por unidade de volume, isto é, é proporcional às molaridades dos reagentes presentes”.

Em 1864, o conceito de unidade de matéria adotado era conhecido como moléculas-gramas. Esta unidade tinha relação direta com os pesos atômicos e pesos moleculares, que são massas relativas. Nos dias atuais a unidade de quantidade de matéria adotada é o Mol e, portanto, a lei de ação das massas por ser adaptada para os dias atuais com a substituição da unidade moléculas-gramas por mols de reagentes.

As observações realizadas por Guldberg e Waage ocorreram em nível da dimensão fenomenológica. Porém, a nível microscópico é possível interpretar o enunciado da lei de ação das massas sob a perspectiva de teorias moleculares. Em nível molecular, as espécies químicas (átomos, moléculas ou íons) presentes nos reagentes estão em constante grau de agitação e em constante contato através de colisões. Logo, o aumento de espécies químicas no meio reacional permite o aumento de contato entre elas e, com

isso, aumenta a probabilidade de colisões favoráveis e formação de novas espécies químicas nos produtos. Logo, é possível afirmar que o aumento de espécies químicas de reagentes no meio reacional aumenta a velocidade de reação.

Partindo-se da concepção da lei de ação das massas, de que a velocidade de reação é proporcional a concentração de reagentes, pode-se realizar o primeiro esboço de um modelo matemático que tente descrever a relação estabelecida por Guldberg e Waage. Suponha uma reação hipotética $aA + bB \rightarrow cC + dD$. Neste caso, a lei de ação das massas poderia ser escrita na forma:

$$V \approx [A][B] \quad (3)$$

Contudo, o grande problema do modelo matemático (3) é que ele informa que a velocidade de reação é proporcional a concentração de [A] e [B], mas não é capaz de prever de fato como a concentração de reagentes afeta a velocidade de reação. Para facilitar este entendimento, suponha que tenha sido realizado experimentos de variação de concentração de [A] e [B] e obtidos os seguintes valores de variação de velocidade de reação, dados no quadro 1:

Quadro 1. Dados experimentais para a reação hipotética $aA + bB \rightarrow cC + dD$.

Experimento	[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	Velocidade de reação (mol/Ls)
1º	1,0	1,0	5
2º	2,0	1,0	10
3º	2,0	2,0	20

Os dados experimentais permitem demonstrar que quando se dobra a concentração do reagente A, mantendo-se B constante, a velocidade de reação dobra. De forma análoga, dobrando-se a concentração de B, mantendo-se A constante, a velocidade de reação dobra. Uma conclusão importante desta análise diz respeito a limitação da lei de ação das massas de Guldberg e Waage, na qual é capaz de demonstrar que a velocidade de reação é proporcional a concentração de reagentes, mas não é capaz de demonstrar como de fato a concentração afeta a velocidade.

Baseada na observação da necessidade de dados cinéticos concisos, que permitam informar como de fato a concentração afeta a velocidade de reação, que dois cientistas conhecidos por Tolman e Kassel introduziram, em 1930, o conceito de ordem de reação

em um modelo matemático que relaciona a variação de velocidade com a concentração de reagentes dada pela expressão genérica:

$$V = k[R_1]^{p_1}[R_2]^{p_2}[R_3]^{p_3} \dots \quad (4)$$

Em que, R_1 = reagente 1, R_2 = reagente 2, R_3 = reagente 3, ..., P_1 = ordem de reação de R_1 , P_2 = ordem de reação de R_2 , P_3 = ordem de reação de R_3 , ... e assim sucessivamente.

A grande sacada de Tolman e Kassel (1930) foi observar que a introdução dos parâmetros na forma de expoentes sobre as respectivas concentrações de reagentes permite a determinação de como ocorre a variação da velocidade em termos da ordem de variação dos produtos. A equação (4) ficou estabelecida como sendo a lei de velocidade. Uma das características mais importantes da lei de velocidade é que os parâmetros ordem de reação estabelecida por Tolman e Kassel (1930) só podem ser determinados “experimentalmente”. Um erro conceitual muito comum é chamar a equação (4) de lei de Guldberg e Waage ou lei de ação das massas em analogia ao primeiro enunciado, em termos históricos, que correlacionou a influência da concentração à velocidade de reação.

Para o exemplo da reação genérica e hipotética $aA + bB \rightarrow cC + dD$, cujos dados cinéticos foram dados no quadro 1, a lei de velocidade é descrita como $V = k[A][B]$. Observe que independentemente dos valores estequiométricos assumidos por a, b, c e d, a ordem de reação permanece a mesma. A reação hipotética $aA + bB \rightarrow cC + dD$ poderia apresentar a seguinte estequiometria dada por $2A + 3B \rightarrow C + 3D$, com os fatores estequiométricos $a = 2$, $b = 3$, $c = 1$ e $d = 3$, que o modelo da lei de velocidade continuaria o mesmo e representado por $V = k[A][B]$. Fica claro que a ordem de reação não possui nenhuma correlação com os fatores estequiométricos da reação.

A abordagem apresentada acima sobre cinética química em termos históricos e a ordem cronológica de como surgiram os primeiros experimentos cinéticos, enunciados e modelos matemáticos permite ao professor distinguir os conceitos do enunciado de lei de ação das massas da lei de velocidade, além de ampliar a visão dos estudantes acerca do surgimento e do real significado dos parâmetros ordem de reação que surgiram 66 anos depois de Guldberg e Waage anunciarem a lei de ação das massas.

Após a apresentação da lei de velocidade e sua distinção do enunciado da lei de ação das massas, os professores podem fazer discussões dos possíveis métodos de obtenção de dados cinéticos, o que torna a abordagem conceitual sobre a lei de velocidade

mais enriquecedora e ajudam os estudantes a ampliarem suas visões acerca do caráter experimental da lei de velocidade e contribuem para a formação do espírito científico deles. As seguintes abordagens descritas abaixo traz um enriquecimento conceitual.

A questão central em relação à equação (4) torna-se a determinação dos parâmetros ordens de reação P_1 , P_2 , P_3 , etc. utilizando-se algum método experimental. A primeira etapa a ser resolvida é a escolha de uma técnica analítica para a obtenção de dados cinéticos que possam ser utilizados na determinação das ordens de reação. A grande maioria dos métodos analíticos baseia-se no monitoramento das medidas de concentração dos reagentes ao longo do tempo de reação, sempre com o sistema reacional a temperatura constante.

Algumas literaturas científicas dividem os métodos analíticos em dois grupos: o primeiro são os métodos de retirada de alíquota e o segundo os métodos contínuos. Em ambos, o princípio fundamental é o mesmo, obter dados de como a concentração de reagentes variou para tempos específicos ao longo da reação. Nos métodos de retirada de alíquotas o monitoramento da variação de reagentes é feita por meio de retiradas de alíquotas do meio reacional para faixas de tempo conhecidas.

A ideia central é que a reação possa ser parada (congelada) nas alíquotas retiradas do sistema. Algumas suposições são assumidas, tais como o meio reacional sendo homogêneo, e como isso, qualquer ponto do meio reacional possui a mesma concentração. Portanto, a alíquota possui a mesma concentração do meio reacional como um todo. O congelamento da reação pode ser realizado por meio de um resfriamento rápido com uso de gelo ou água gelada. Isto funciona bem para reações em altas temperaturas. Já as reações em temperatura ambiente necessitam de separação de um dos reagentes.

A retirada de alíquotas em tempos conhecidos pode ser realizada através de métodos simples com uso de vidrarias simples de laboratório, tais como pipetas que estejam a mesma temperatura do meio reacional, para não alterar o meio reacional da amostra retirada. O controle da temperatura do meio reacional pode ser feita através de banhos termostáticos com controle de temperatura. As amostras retiradas, como já discutidas, são imediatamente congeladas e analisadas sua composição.

Os métodos contínuos não necessitam de retiradas de amostras, assim como possuem a vantagem de não perturbarem o meio reacional e se baseiam na interpretação da modificação de alguma propriedade física que ocorre ao longo da reação. Na prática, são realizadas medidas da modificação de alguma destas propriedades físicas que

possuírem correlação direta com a concentração de reagentes. Por meio da medida de alguma destas propriedades é possível determinar a variação de concentração de reagentes. As principais propriedades físicas que podem ser monitoradas em reações químicas são: Condutividade elétrica, rotação óptica, medida da pressão ou do volume de gás libertado, dilatometria, espectrofotometria, potenciometria, ressonância magnética nuclear, entre outros.

Pode-se citar como exemplo de utilização dos métodos contínuos o monitoramento de reações em meio aquoso, em que estão envolvidas espécies iônicas. Reações deste tipo, em que ocorrem trocas iônicas podem ser monitoradas por meio de medidas de condutividade elétrica entre as diferentes espécies iônicas. Estas medidas de variações de condutividade são correlacionadas as concentrações das respectivas espécies iônicas e, portanto, é possível determinar a variação de suas concentrações ao longo da reação. Este método geralmente é realizado em meio reacional diluído e soluções muito concentradas necessitam de curvas de calibração para a adequação dos dados de condutividade elétrica obtidas.

5. A IMPORTÂNCIA DOS GRÁFICOS NO ENTENDIMENTO CONCEITUAL DE CINÉTICA QUÍMICA

Muitos livros do ensino médio trazem como recurso didático a utilização de gráficos, para explicar o comportamento dos reagentes, dos produtos ou de ambos durante o progresso de reação, o entendimento do comportamento da velocidade de reação com o aumento da temperatura do sistema e o comportamento energético ao longo do progresso de uma reação.

O gráfico é um recurso matemático que ajuda muitos estudantes a entender o comportamento entre duas variáveis e pode contribuir para uma melhor absorção conceitual. Por este motivo, os professores podem explorar este recurso em muitas abordagens conceituais e trazer um enriquecimento em termos de visualização dos comportamentos.

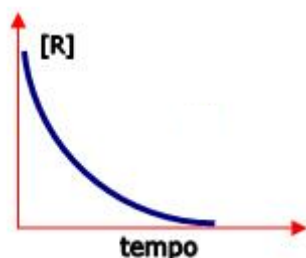
A temperatura é um fator importante que afeta a velocidade de reação, pois está diretamente relacionada ao aumento de energia térmica em um sistema reacional. A análise gráfica de como a temperatura afeta a velocidade de reação facilita muito a visualização desta influência e é um recurso que pode enriquecer as discussões dos professores com

seus alunos do ensino médio, uma vez que o gráfico de velocidade de reação x temperatura tem uma fácil visualização do comportamento entre estas duas variáveis.

O conceito de energia de ativação pode ser mais facilmente compreendido, por meio da análise dos gráficos de energia por coordenada de reação, tanto para reações exotérmicas, quanto para reações endotérmicas. Qualquer interpretação gráfica, por parte dos discentes, exige deles conhecimentos matemáticos básicos de função exponencial, linearização de funções ou até mesmo conhecimentos de derivada.

5.1. Gráfico de Concentração de reagente x tempo

Os gráficos de Concentração de reagentes x tempo, Concentração de produtos x tempo ou ambos, em um mesmo gráfico, trazem uma riqueza de informações que podem ser utilizados pelos professores na explicação conceitual de comportamento cinético de uma reação. A primeira discussão que pode ser adotada pelos professores são discussões acerca da matemática envolvida na interpretação dos gráficos. Por exemplo, em regra o primeiro gráfico estudado em cinética é a curva de comportamento de um reagente durante o progresso de uma reação. Este gráfico é classicamente descrito como uma função da concentração de um reagente da reação por tempo e seu comportamento é descrito por uma função exponencial decrescente, conforme a figura 1 abaixo:



Fonte: <https://www.colegioweb.com.br/cinetica-quimica/grafico-de-velocidade-de-uma-reacao.html>

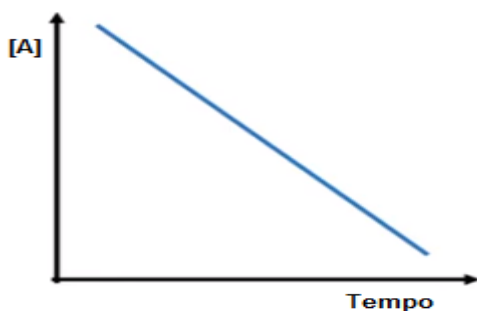
A primeira discussão que o professor pode fazer é sobre a própria natureza da função e posteriormente correlaciona-la ao comportamento cinético. A função dada pelo gráfico 1 é uma função exponencial decrescente que tende a zero quando o tempo tende ao infinito. Outras informações podem ser tiradas da interpretação deste gráfico e utilizadas pelo professor. Por exemplo, a explicação conceitual de velocidade instantânea pode ser desenvolvida a partir da análise do gráfico 1. Neste caso, a grande dificuldade a ser enfrentada pelo professor é o fato dos estudantes não estarem familiarizados com os conceitos de derivada.

A ausência dos conhecimentos básicos de cálculo 1 pode ser contornada através do uso apenas do conceito de reta tangente a um ponto do gráfico. O conceito real de velocidade instantânea é dado como sendo a derivada da função que descreve a curva exponencial a cada ponto do tempo. Como o gráfico não trás a equação que descreve a curva, a interpretação geométrica do conceito de derivada é descrito como sendo o valor da inclinação da reta tangente a um ponto da curva do gráfico 1.

Outra discussão interessante é a análise do comportamento da função exponencial decrescente ao longo do tempo. O professor pode discutir que o comportamento decrescente da curva indica de que a concentração do reagente está sendo consumida ao longo da reação. Outro fato interessante é que as retas tangentes têm suas inclinações diminuídas ao longo do tempo, o que indica que a velocidade da reação decresce com o progresso da reação.

Os professores também podem diferenciar os conceitos de velocidade média do conceito de velocidade instantânea, a partir da análise do gráfico da figura 1. Nesta abordagem o professor pode utilizar dois pontos da curva e calcular a velocidade média e compará-las as velocidades pontuais da curva exponencial. Nitidamente, ficará claro aos estudantes que o valor médio não corresponde ao valor pontual da velocidade em cada ponto do tempo. Além disso, o valor médio possui comportamento linear, enquanto a velocidade instantânea depende da ordem do reagente [R].

As curvas de um gráfico de concentração de um reagente por tempo dependem da ordem de reação do reagente. Esta também é uma abordagem interessante. Os professores podem partir de diferentes gráficos para reações de ordem zero, 1º ordem e 2º ordem para abordar os diferentes comportamentos cinéticos. A Figura 2 mostra o comportamento cinético de ordem zero em termos do reagente [A].



Uma comparação do gráfico da Figura 1 com o gráfico da Figura 2 permite mostrar as diferenças entre o comportamento cinético entre uma reação de ordem zero, com reações de ordem superior. O Gráfico de [R] x tempo dado pela Figura 1 apresenta

comportamento exponencial e representa uma reação de 1º ordem em termos do reagente R, enquanto o gráfico de [A] x tempo dado pela figura 2 representa uma reação de ordem zero em termos do reagente [A].

5.2. Dedução das equações matemáticas dos principais comportamentos cinéticos de Concentração de reagente x tempo

Muitos professores, após anos de docência no ensino médio, podem estar familiarizados com as abordagens do comportamento cinético por meio de gráficos e com suas respectivas representações das curvas que os comportamentos das reações de ordem zero, 1º ordem e 2º ordem representam. Porém, como não são abordadas as resoluções da equação diferencial geral $\frac{d[reagente]}{dt} = k[reagente]$, é possível que muitos professores não lembrem as origens de onde surgem os respectivos comportamentos das curvas. Será realizada a resolução da equação diferencial para os casos simples, a título de enriquecimento desta abordagem.

A resolução das equações diferenciais para cada caso particular permite encontrar um modelo matemático que descreve o comportamento da reação ao longo do tempo. Como exemplo, considere uma reação química hipotética de decomposição do reagente A no produto B, conforme a reação $A \rightarrow B$.

Considere que a reação $A \rightarrow B$ seja de ordem zero para os reagentes A. Neste caso, a velocidade de reação independe da concentração de A e, portanto, temos a seguinte equação diferencial e sua resolução:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^0 \quad (5)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \quad (6)$$

$$d[A] = -k dt \quad (7)$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = \int_0^t -k dt \quad (8)$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt \quad (9)$$

$$[A] - [A]_0 = -kt \quad (10)$$

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (11)$$

Observa-se que para este caso específico a concentração do reagente A é descrita como uma função linear do tempo, que é representada pelo gráfico da Figura 2.

A resolução da equação diferencial, para o caso em que a reação $A \rightarrow B$ seja de 1º ordem, leva a um modelo matemático diferente para o caso da reação de ordem zero. A seguinte resolução é obtida:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (12)$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \quad (13)$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t kdt \quad (14)$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad (15)$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt \quad (16)$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (17)$$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \quad (18)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (19)$$

A função obtida para o caso de uma reação de 1º ordem tem como retorno uma função exponencial decrescente e representada pelo gráfico da Figura 1. As duas deduções das equações (11) e (19) tiveram o objetivo de relembrar aos professores as deduções das equações matemáticas que descrevem os gráficos das Figuras 1 e 2.

Para o caso em que a reação $A \rightarrow B$ seja de 2º ordem tem o seguinte processo de resolução da equação diferencial:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (20)$$

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt \quad (21)$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = - \int_0^t kdt \quad (22)$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt \quad (23)$$

$$-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -kt \quad (24)$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0 t} \quad (25)$$

Observa-se para este caso específico que a concentração do reagente A decai com o tempo, porém o uso da equação na forma $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$ possui a vantagens por descrever o comportamento de uma reta com

coeficiente angular k e coeficiente linear $\frac{1}{[A]_0}$. Portanto, uma reação de segunda ordem em termos apenas de um dos reagentes e independentes dos demais podem ter seus dados experimentais de $[A]$, em relação ao tempo, plotados em um gráfico linear e podem-se determinar facilmente os parâmetros k e $\frac{1}{[A]_0}$ através de regressão linear.

Devido ao grau de complexidade na matemática envolvida para a resolução das equações diferenciais (6), (12) e (20), uma discussão com os estudantes do ensino médio pode girar em torno das características das equações deduzidas em (11), (19) e (25).

O professor pode discutir que a equação $[A] = -kt + [A]_0$ descreve a cinética química de uma reação de ordem zero e o comportamento gráfico é representado por uma reta, dada pelo gráfico da Figura 2, enquanto a equação $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ descreve a cinética de uma reação de 1º ordem e o comportamento gráfico é dado por um decaimento exponencial representado pelo gráfico da Figura 1. Por fim, a equação $[A] = \frac{[A]_0}{1+k[A]_0 t}$ descreve um comportamento hiperbólico e a linearização desta equação para forma $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$ descreve um comportamento linear.

5.3. Gráficos de Velocidade de reação x Temperatura

O gráfico de Velocidade de reação x Temperatura trazem informações relevantes sobre o comportamento cinético de uma reação e contribuem no entendimento da variação da velocidade de reação com a variação de temperatura e variação deste fator pode acelerar ou desacelerar processos químicos. A grande importância da temperatura está no fato dela afetar a energia cinética das espécies químicas e, com isso, aumentar o número de colisões, que conseqüentemente aumenta o número de colisões efetivas e, com isso, aumenta a velocidade de reação. O gráfico da Figura 3 mostra o comportamento da temperatura (θ) com a velocidade de reação (v).



Fonte: ROZEMBERG (2002), pág. 540.

A primeira discussão que os professores podem fazer em relação ao gráfico da Figura 3 é em relação ao comportamento da curva. Discussões básicas contribuem e que parecem intuitivas contribuem para fazer a compreensão conceitual pelos estudantes do ensino médio. A curva do gráfico da Figura 3 descreve um comportamento exponencial crescente, em que fica facilmente observável que a temperatura afeta sensivelmente a velocidade reacional.

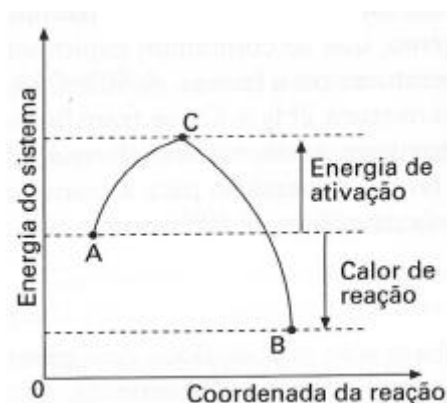
Outra discussão que bastante intuitiva é o fato da velocidade de reação sempre aumentar com o aumento da temperatura independentemente se a reação é exotérmica (libera energia) ou endotérmica (absorve energia). Os próximos 2 gráficos das figuras 4 e 5 deixaram mais claros o porquê. Já a temperatura está relacionada ao grau de agitação molecular das espécies de reagentes. Como já discutido, o aumento de temperatura do meio reacional aumenta o grau de agitação molecular das espécies químicas.

Alguns livros didáticos trazem discussões de que uma variação de 10°C da temperatura é capaz de dobrar a velocidade de um grande número de reações químicas. Este comportamento cinético é facilmente verificado através do gráfico da Figura 3, uma vez que o comportamento da curva é exponencial. Outra discussão interessante é que a velocidade sempre aumenta com o aumento de temperatura e o oposto nunca é verificado.

5.4. Gráficos de Energia do sistema x Coordenada de reação

Os gráficos de energia do sistema reacional por coordenada de reação também podem contribuir para enriquecer as discussões dos professores acerca das condições necessárias para que uma reação química possa ocorrer e assim discutir a teoria das colisões e o conceito de energia de ativação. Outra vantagem no uso destes gráficos é a fácil visualização do caminho energético que ocorre durante a reação entre as etapas inicial

e final do processo reacional. O gráfico da Figura 4 ilustra o comportamento energético de uma reação exotérmica:



Fonte: ROZEMBERG (2002), pág. 540.

Uma discussão inicial interessante pelos professores acerca deste gráfico é abordar a sua natureza. Por se tratar de um gráfico de energia x coordenada de reação, as informações dele contidas estão dentro do campo de abrangência da termodinâmica e envolvem discussões acerca dos conceitos de calor de reação, ou entalpia de reação, assim como discussões sobre a teoria das colisões e teoria cinética dos gases.

A análise deste gráfico permite o entendimento do comportamento energético da reação entre os estados A, B e o estado intermediário C. O ponto A representa o estado inicial das espécies químicas dos reagentes, o estado B representa o estado final das espécies químicas dos produtos e o estado C representa o estado de transição em que é formado o complexo ativado. Cada um dos pontos A, B e C possui um nível de energia. A

Os professores podem iniciar a análise do gráfico da Figura 4 fazendo discussões sobre a teoria das colisões e sobre o conceito teórico de energia de ativação e a correlação entre estes dois conceitos. Desta forma, ao passar para a análise do gráfico as explicações conceituais tornar-se-ão mais claras aos estudantes do ensino médio.

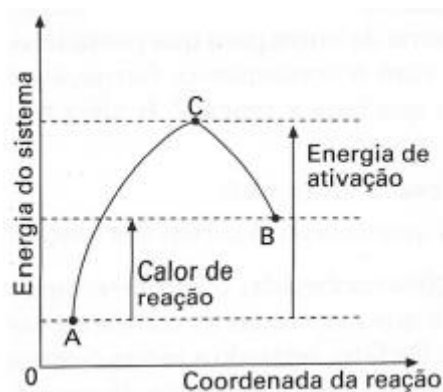
A teoria das colisões tem sua aplicação para espécies químicas no estado gasoso, contudo podem ser estendidas aos sistemas em fase líquida e podem ser utilizadas para explicar as reações químicas que ocorrem nestes sistemas. O conceito clássico de teoria das colisões adota que as espécies químicas podem ser aproximadas a esferas rígidas e que as reações entre elas ocorrem por meio de colisões. Quando uma colisão entre espécies de reagentes é capaz de gerar espécies de produtos esta é conhecida como colisão efetiva. Já a colisão em que isto não ocorre é conhecida como colisão não-efetiva.

O conceito clássico de energia de ativação é definido como sendo a energia mínima que as espécies químicas de reagentes devem possuir, para que ao colidirem possam ser capazes de levar ao rompimento das ligações de reagentes e formar novas ligações nos produtos. Para que uma colisão entre espécies químicas de reagentes possa levar a formação de produtos, ou seja uma colisão efetiva, é preciso que ela ocorra com geometria favorável e com um mínimo de energia, definida como a energia de ativação. Estabelecidos os conceitos da teoria das colisões e de energia de ativação, pode-se iniciar as discussões acerca do gráfico da Figura 4.

O estado A é caracterizado como o ponto inicial em que as espécies químicas de reagentes estão em constante grau de agitação e por possuírem uma certa energia cinética. Já o estado C é caracterizado como o ponto em que ocorre a formação de um complexo ativado entre as espécies de reagentes. Para que isso ocorra é preciso que a colisão entre as espécies de reagentes ocorra com no mínimo a energia de ativação. Quando o choque ocorre com energia abaixo da Energia de ativação, as espécies de reagente não são capazes de alcançar o estado C e elas permanecem no estado A.

As espécies químicas que colidem com energia mínima equivalente a energia de ativação são capazes de alcançar o ponto C e formam o estado de transição. Neste exato ponto ocorre a quebra das ligações de reagente e formação das ligações de produtos e novas espécies formadas descem a curva para o estado B, caracterizado pelo estado de energia dos produtos com valor menor do que o estado inicial dos reagentes no ponto A. A energia de ativação é caracterizada como sendo a barreira energética a ser vencida entre os pontos A e C. Após vencer este obstáculo a reação é capaz de ocorrer.

As discussões feitas para o gráfico da Figura 4 são para as reações exotérmicas, em que há absorção de energia ao final do processo. As mesmas discussões podem ser feitas para as reações endotérmicas. Neste caso, o gráfico da Figura 5 abaixo representa o comportamento da



Fonte: ROZEMBERG (2002), pág. 540.

O conceito teórico de energia de ativação pode ser discutido pelos professores em termos dos dois gráficos das Figuras 4 e 5. A energia de ativação é a energia mínima que as espécies de reagentes precisam ter para que a colisão, em geometria favorável, entre elas seja capaz de levar ao rompimento das ligações e, com isso, levar a formação de novas ligações nos produtos.

Pode-se observar, em ambos os gráficos das Figuras 4 e 5, que a energia do sistema reacional aumenta do estado inicial A até o estado intermediário C. Conforme já discutido, a energia fornecida ao sistema em forma de calor aumenta o número de colisões. O estado C indica o exato momento em que a quantidade de energia fornecida ao sistema é capaz de levar a reação a converter os reagentes em produtos. Entre os estados C e B observa-se uma diminuição da energia do sistema reacional o que indica que a formação de moléculas de produtos leva a uma liberação de energia na forma de calor.

A energia de ativação para ambos os gráficos da Figura 4 e 5 é a diferença de energia entre o estado energético C e o estado energético B ou a diferença entre o estado energético c e o calor de reação. A grande diferença entre os gráficos da Figura 4 e 5 é que o gráfico da figura 4 indica que o estado.

6. A RELAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE COM OS FATORES QUE AFETAM A VELOCIDADE DE REAÇÃO

Outro parâmetro que surge no modelo empírico da lei de velocidade é a constante k. Este parâmetro é conhecido como constante de velocidade ou velocidade específica. De forma análoga às ordens de reação, a constante de velocidade k é um parâmetro obtido experimentalmente. Uma discussão interessante que pode ser realizada pelos professores é a análise da constante de velocidade sob o ponto de vista dos fatores que afetam a velocidade de uma reação.

A equação (4) mostra de forma explícita que a velocidade de reação é afetada pelas variações das concentrações de reagentes de acordo com suas ordens de reação, sendo a concentração um fator importante que afeta a velocidade. Muitos experimentos cinéticos mostram que a variação de temperatura também afeta a velocidade de reação. Foi observado, que em muitas reações químicas, a variação de 1º Celsius no meio reacional ocasiona um aumento na ordem de 5 a 10% na velocidade reacional.

Outros fatores, como a pressão, são relevantes em sistemas reacionais em que todas as espécies químicas estão no estado gasoso. Há também sistemas reacionais que ocorrem em solução com reagentes no estado líquido e sólido. Portanto, a superfície de contato das espécies sólidas com o meio reacional líquido é um fator que pode acelerar a velocidade de reação. Quanto mais finamente dividida estas partículas estiverem, maior será a velocidade de reação.

Em termos da equação (4), todos os fatores que afetam a velocidade de reação, com exceção das concentrações de reagentes, estão embutidos na constante de velocidade k . A grande questão que surge é o desenvolvimento de um modelo matemático que possa descrever o comportamento do fator que afeta a velocidade de reação com a constante de velocidade. O problema é que muitos destes fatores sofrem variações em suas propriedades físicas que não permitem a previsibilidade ou a modelagem matemática de como elas afetam a velocidade de reação através da constante de velocidade. As dificuldades de se chegar a um modelo matemático impedem, por exemplo, de correlacionar a variação de pH de um meio reacional a variações no valor da constante.

Por exemplo, se fossemos modelar como o aumento da superfície de contato de um reagente, em estado sólido, afeta a constante de velocidade, seria necessária a modelagem de uma equação que pudesse correlacionar k com o número de partículas que são subdivididas para entender, em termos numéricos, como isso afeta a velocidade de reação e determinar a dependência de k com o aumento da superfície de contato. Este tipo de modelagem é praticamente impossível de ser feito em termos matemáticos.

Estas discussões ampliam a visão dos estudantes sobre o real significado físico da constante de velocidade e como os fatores que afetam a velocidade de reação, e não somente a temperatura, poderiam estar correlacionados a lei de velocidade e a grande dificuldade de se chegar a um modelo matemático capaz de relacionar a constante de velocidade a pressão, superfície de contato, pH, ou seja, $k = f(\text{Pressão, superfície de contato, pH, ...})$.

A temperatura é o fator que afeta a velocidade de reação que tem sido extensivamente estudado desde os primeiros experimentos cinéticos. A grande maioria dos professores faz discussões da constante de velocidade apenas como uma função da temperatura, através da equação de Arrhenius. Uma abordagem inicial interessante seriam discussões sobre os efeitos da temperatura a nível molecular. Os professores antes da apresentação da equação de Arrhenius podem discutir os efeitos da temperatura sobre as espécies químicas e mencionar que o aumento da temperatura do meio reacional aumenta o grau de agitação molecular.

Através de muitos experimentos com reações químicas a temperatura constante, permitiu ao cientista Svante Arrhenius, no final do século XIX, propor um modelo matemático que correlaciona a constante de velocidade k com a temperatura. A primeira observação importante é que a temperatura do meio reacional deve permanecer constante ao longo de toda reação.

Este modelo matemático é conhecido como equação de Arrhenius e é a equação fundamental que correlaciona a constante de velocidade com a temperatura do meio reacional, considerando-a constante, e com a energia de ativação. O modelo da equação de Arrhenius pode ser representado pela equação 26.

$$k = k_0 \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (26)$$

Em que:

k = Constante de velocidade;

k_0 = Fator pré-exponencial;

E_a = Energia de ativação;

T = Temperatura;

R = Constante dos gases reais.

A equação de Arrhenius é pouco abordada no ensino médio e a grande maioria dos professores não a discute. Em contrapartida, a regra de Van't Hoff é adotada no ensino médio e a discutiremos no próximo tópico. Porém torna-se opcional mostrar aos discentes do ensino médio que existe o modelo da equação de Arrhenius e discutir alguns aspectos básicos sobre esta equação. A primeira discussão é sobre as condições de validade deste modelo. A equação de Arrhenius considera a temperatura do meio reacional como sendo

constante durante toda a reação química. Portanto, para que ela possa ser utilizada, a reação em estudo teve ter sua temperatura controlada e constante durante todo o processo reacional.

Outro aspecto importante é a energia de ativação. Os professores podem discutir o conceito de energia de ativação e mencionar que a energia de ativação é um parâmetro fixo da equação de Arrhenius, independente de qualquer variação que a reação química em estudo sofra em sua temperatura. A energia de ativação é um parâmetro característico da reação e o único fator capaz de modificá-la e o catalisador, uma vez que ele é capaz de alterar o mecanismo reacional e, com isso, alterar o caminho da reação.

Também é possível discutir a aplicação prática da equação linearizada da equação de Arrhenius, na forma $\ln(k) = \ln(k_0) - \left(\frac{E_a}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$ para o cálculo da energia de ativação. Observe que a constante de velocidade pode ser obtida experimentalmente para duas temperaturas distintas. Neste caso, o primeiro experimento é realizado mantendo as condições experimentais a uma temperatura constante T_0 e obtém-se a constante de velocidade k_0 a esta temperatura. Em um segundo experimento, mantém-se as condições experimentais a uma temperatura constante T e obtém-se uma constante de velocidade k . Com estes dois dados experimentais tornam-se possível calcular a energia de ativação através da equação linearizada da equação de Arrhenius.

7. A REGRA DE VAN'T HOFF E SUA ABORDAGEM NO ENSINO MÉDIO

Muitos livros do ensino médio trazem discussões sobre a regra de Van't Hoff para discutir a influência da temperatura sobre a velocidade de reação e muitos professores utilizam de sua definição conceitual para esboçar para seus alunos esta relação entre temperatura e velocidade de reação. O conceito tradicionalmente adotado no ensino médio acerca da regra de Van't Hoff e encontrado em livros da educação básica é o seguinte: “O primeiro cientista a correlacionar a variação de temperatura e a velocidade das reações foi Jacobus Van't Hoff, no final do século XIX. Ele percebeu que, em algumas reações, uma elevação de 10 °C fazia com que a velocidade dobrasse” (Usberco & Salvador, 2006, pág 318).

Apesar de parecer simples e muito útil aos professores na explicação conceitual, pelo fato desta regra trazer o momento histórico de seu surgimento, com o cientista por trás de sua descoberta e um tratamento matemático sem muitas complicações, é necessária uma análise mais crítica acerca da definição da regra de Van't Hoff adotada no ensino médio. A primeira observação a ser feita é sobre a real definição desta regra e as condições

para sua validade, que muitas das vezes, não são discutidos nos livros da educação básica e nem pelos professores em sala de aula.

A Regra de Van't Hoff adotada em literaturas de nível de graduação trazem uma definição conceitual totalmente diferentes das adotadas nos livros de ensino médio. A título de exemplo, é possível observar sua definição no livro “Química Geral”, do autor: Izrael Mordka Rozenberg, página 538, estabelece que a regra de Van't Hoff é uma aproximação para casos em que a temperatura possa ser considerada baixa e possui a seguinte definição: “A constante de velocidade da reação é multiplicada por um número compreendido entre 2 e 4, quando a temperatura aumenta em 10° C”.

Observa-se, portanto, que a definição estabelecida em livros do ensino médio trata-se de uma generalização da definição trazida no livro “Química Geral”, do autor: Izrael Mordka Rozenberg, para os casos em que o fator de multiplicação é dois. Deve-se também observar que esta regra somente é válida para os casos em que a temperatura do meio reacional seja baixa, o que exclui um grande conjunto de reações químicas que ocorrem em altas temperaturas. Logo, as discussões sobre a regra de Van't Hoff no ensino médio deveriam adotar a definição real trazida por Rozenberg (2002), o que tornariam as discussões aos estudantes mais enriquecedoras e próximas dos conceitos verdadeiros.

Outro ponto fundamental, é que os professores podem abordar a lei de Van't Hoff adotada por Rozenberg (2002) e fazer uma comparação com a equação de Arrhenius. Discutir os pontos positivos da Regra de Van't Hoff, tais como a maior simplicidade de seu uso, suas limitações a reações em temperatura baixa, o tratamento matemático mais simples e depois discutir que a equação de Arrhenius é um modelo mais completo e válido para um maior número de reações químicas e que trás o conceito de energia de ativação em seu modelo matemático.

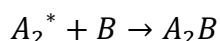
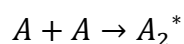
8. REAÇÃO ELEMENTAR E MOLECULARIDADE

Todas as reações químicas ocorrem através da quebra de ligações dos reagentes e formação de novas ligações nos produtos. Quando olhamos para uma reação química global, por exemplo, $2A + B \rightarrow A_2B$, o que vemos são apenas as espécies envolvidas nos estados inicial e final. Toda reação química global descreve apenas as previsões feitas pela termodinâmica, uma vez que apenas estão explícitos os estados inicial (reagentes) e final (produtos) de um determinado processo químico.

As previsões feitas pela cinética química surgem durante as etapas intermediárias entre reagentes e produtos, descritas por mecanismos de reação que contribuem para o entendimento do que acontecem durante a reação, em termos de contato entre as espécies químicas, quebras e formações de novas ligações e os possíveis eventos envolvidos. Em resumo, os mecanismos de reação são modelos teóricos que visam facilitar a compreensão de como um processo químico ocorre. Para isso, todas as reações químicas globais são divididas em etapas reacionais chamadas de etapas elementares.

Os professores ao abordar o tópico mecanismos de reação podem utilizar exemplos genéricos de mecanismos de reação e as etapas elementares envolvidas. Também é uma abordagem interessante a explicação de que cada etapa elementar descreve um evento em termos de colisões entre espécies químicas, além de discutir a teoria das colisões.

Em regra, a grande maioria das reações químicas ocorre em várias etapas elementares. Porém, algumas reações podem ocorrer em uma única etapa. Neste caso, a reação global é também chamada de reação elementar, uma vez que a própria reação global descreve a única etapa em que a reação ocorre. Para facilitar o entendimento, suponha que a reação $2A + B \rightarrow A_2B$ possa ser descrita pelas seguintes etapas abaixo:



Neste caso, a reação global $2A + B \rightarrow A_2B$ é descrita pelas duas etapas elementares acima e estas permitem nitidamente observar a trajetória percorrida pelas espécies A e B e quais eventos em termos de colisões estão envolvidas durante a conversão de A e B em A_2B . As duas etapas elementares acima também descrevem um possível mecanismo de reação para a reação $2A + B \rightarrow A_2B$.

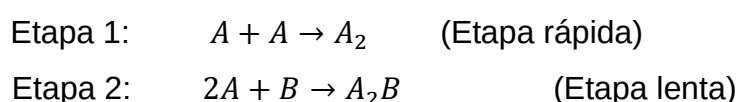
Outro conceito fundamental em cinética química que pode ser discutido com os estudantes do ensino médio é o conceito de molecularidade. Quando observamos cada uma das etapas elementares, é possível notar que há um número de espécies químicas envolvidas que nos mostra quantas participam daquela etapa. O conceito de molecularidade define o número de espécies reagentes envolvidas em uma determinada etapa elementar do mecanismo de reação.

Observe a etapa elementar genérica $A \rightarrow B + C$. Note que apenas a espécie A participa como reagente nesta etapa. Quando apenas uma espécie química está envolvida em uma etapa elementar, esta reação é chamada de unimolecular. Isto ocorre nas etapas de decomposição. Agora observe a etapa elementar genérica $D + E \rightarrow F$. Observe que as espécies D e E participam como reagentes nesta etapa. Neste caso a reação elementar é bimolecular, pois envolve duas espécies.

Outra observação é que a molecularidade depende do sentido da etapa elementar. Quando olhamos o sentido direto dos dois exemplos, a reação $A \rightarrow B + C$ é unimolecular em termos de A e a reação genérica $D + E \rightarrow F$ é bimolecular em termos de D e E. Porém, quando olhamos o sentido inverso, a reação genérica $A \rightarrow B + C$ é bimolecular em termos de B e C e a reação genérica $D + E \rightarrow F$ é unimolecular em termos de F.

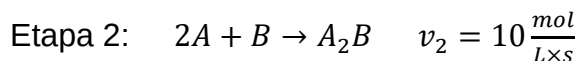
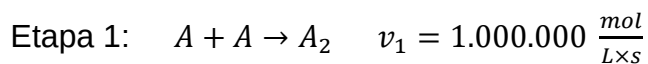
Outro tópico abordado em mecanismo de reação no ensino médio é o conceito de etapa lenta da reação. A abordagem clássica feita por muitos professores do ensino médio giram em torno da discussão de que a etapa lenta é a etapa que determina a cinética de um mecanismo. Muitos exemplos utilizados abordam um mecanismo com duas ou mais etapas, no qual uma das etapas elementares é chamada de etapa lenta e as demais são chamadas de etapa rápida. Então é ensinado aos alunos que a etapa lenta define a cinética do mecanismo e, conseqüentemente, o mecanismo da reação global.

Por exemplo, em uma aula clássica de mecanismo de reação poderia ser utilizado o mecanismo abaixo como exemplo:



Uma discussão possível pelo professor seria de que a Etapa 2 define a cinética do mecanismo, pois é a etapa lenta do processo, assim como define a cinética da reação global $2A + B \rightarrow A_2B$. Nesta abordagem os estudantes não conseguem de fato compreender porque a Etapa 1 é considerada rápida, enquanto a Etapa 2 é considerada lenta. O professor pode aprofundar as discussões em termos das velocidades de cada uma das etapas elementares da reação.

Observe o seguinte exemplo que pode ser utilizado como estratégia didática para enriquecer as discussões. Considere o mesmo mecanismo anterior para a reação $2A + B \rightarrow A_2B$:



Observe que o mecanismo genérico trás agora as velocidades de cada uma das etapas em escala que permite a análise da diferença entre as velocidades da Etapa 1 e Etapa 2. O professor pode discutir que a etapa 1 é cerca de 100 mil vezes maior do que a velocidade da etapa 2 e, Portanto, pode-se considerar que a velocidade da etapa 1 ocorre muito mais rapidamente, quando comparada com a velocidade da etapa 2.

Deste modo, a etapa 1 tem pouca influencia na velocidade global, quando a comparamos com a etapa 2. Com isso, podemos desprezar a etapa 1 por considerá-la como uma etapa muito rápida do processo e considerar a etapa 2 como a etapa lenta e determinante da reação.

Observe que estas discussões ajudam os estudantes a entender que os conceitos de etapa lenta e rápida são relativos e dependem de um referencial. Por exemplo, a velocidade da etapa x é lenta em relação a que? A discussão quantitativa e explicativa em termos numéricos permite mostrar essa questão de uma velocidade ser considerada mais lenta quando comparada a outras escalas de velocidade.

Com isso, tornam-se mais claros, aos estudantes, que a determinação da cinética por meio de mecanismos reacionais está atrelada ao quão veloz cada uma das etapas elementares se desenvolvem, além de mostrar que o conceito de lento é relativo e comparativo entre as reações elementares que compõem o mecanismo em análise.

9. MECANISMOS DE REAÇÃO

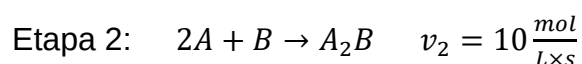
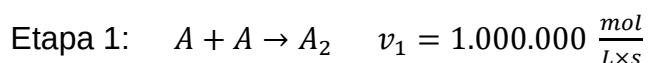
Muitas reações químicas ocorrem através de sequências de etapas reacionais. Cada uma delas é chamada de reação elementar. O conjunto total de reações elementares de uma reação descreve o modelo do mecanismo e o somatório de todas as equações tem como resultado final a equação global da reação.

Os professores podem iniciar a discussão inicial, por meio da explicação de que um mecanismo de reação é sempre uma suposição de como a reação se desenvolve em etapas elementares. Ou seja, é sempre um modelo proposto na tentativa de descrever a realidade fenomenológica de uma reação química. Cada reação elementar descreve um acontecimento em termos de colisão entre espécies químicas e possíveis formações de intermediários de reação ou novas espécies. Dentre as possibilidades, os intermediários

que podem surgir em um mecanismo podem ser radicais livres, átomos livres, fragmentos moleculares estáveis, íons, substâncias polares, átomos carregados eletricamente, moléculas ou fragmentos moleculares.

Outra abordagem interessante que pode ser utilizada em sala de aula é a discussão sobre o confronto entre um mecanismo proposto e os dados cinéticos obtidos experimentalmente. O professor pode discutir com seus alunos que todo modelo de mecanismo de reação deve ser ratificado por dados cinéticos obtidos experimentalmente para que o modelo teórico do mecanismo possa ser aceito. Contudo, mesmo que os dados cinéticos possam validar um mecanismo, não é possível afirmar com toda a certeza que o mecanismo descreve a realidade, pois ele é apenas um modelo teórico, uma tentativa de explicar a realidade.

Uma discussão interessante que torna mais enriquecedora o entendimento sobre etapa determinante ou etapa lenta de um mecanismo é a discussão sobre as escalas dos valores das velocidades das etapas elementar do mecanismo de reação. O uso apenas da regra: “a etapa determinante é sempre a etapa mais lenta”, é o uso de uma lei pobre em termos de discussões matemáticas. Observe o seguinte exemplo que poderia ser utilizado em uma aula no ensino médio para tornar o entendimento de etapa lenta muito mais clara, do ponto de vista matemático. Considere o seguinte mecanismo para a reação $2A + B \rightarrow A_2B$:



Observa-se que a velocidade da etapa 1 é cerca de 100 mil vezes maior do que a velocidade da etapa 2. Portanto, podemos considerar que a velocidade da etapa 1 ocorre muito mais rapidamente, quando comparada com a velocidade da etapa 2. Deste modo, a etapa 1 tem pouca influencia na velocidade global, quando a comparamos com a etapa 2. Com isso, podemos desprezar a etapa 1 por considerá-la como uma etapa muito rápida do processo e considerar a etapa 2 como a etapa lenta e determinante da reação.

Observa-se no exemplo acima que a discussão quantitativa e explicativa em termos numéricos enriquece conceitualmente a definição de etapa lenta e mostraria com mais clareza ao estudante do ensino médio que a determinação da cinética por meio de mecanismos reacionais está atrelada ao quão veloz cada uma das etapas elementares se desenvolvem, além de mostrar que o conceito de lento é relativo e comparativo entre as reações elementares que compõem o mecanismo em análise.

Outras duas interpretações formais para o termo mecanismo de reação são possíveis. A primeira descreve o mecanismo de reação como a sequência de reações elementares que ocorrem de forma a conduzir à transformação química global. A segunda interpreta o mecanismo em termos detalhados de como as ligações químicas nos reagentes se rearranjam para formar o complexo ativado.

As espécies intermediárias que surgem nas etapas elementares do mecanismo podem ser: Radicais livres, átomos livres, fragmentos moleculares estáveis, íons, substâncias polares, átomos carregados eletricamente, moléculas ou fragmentos moleculares.

Os professores também podem adotar exemplos de reações reais na explicação conceitual de mecanismos de reação. Sua principal vantagem é que o uso de reações não exige dos discentes um nível de abstração necessário na interpretação de reações genéricas. Muitos estudantes podem não conseguir entender que uma reação $A + B \rightarrow C$ ou uma etapa elementar $A_2 \rightarrow 2A^*$ pode ser estendido para vários casos reais de reações e etapas elementares.

Será discutido o mecanismo de oxidação do óxido nítrico, o qual obedece a uma lei de terceira ordem, e possui uma peculiaridade: Sua energia de ativação é ligeiramente negativa e a velocidade de reação decresce com o aumento de temperatura. Modelos de leis de velocidade de terceira ordem são pouco comuns, pois teoricamente a colisão entre três espécies químicas não ocorrem com tanta frequência como colisão entre duas espécies.

Para a construção deste modelo de mecanismo reacional, considere inicialmente que duas moléculas de NO sofrem dimerização, conforme a reação:



A espécie N_2O_4 tem como característica ser termicamente instável o que favorece o deslocamento do equilíbrio na direção da regeneração do NO, conforme a temperatura aumenta. Suponha que possa ser admitido o seguinte equilíbrio concomitantemente com a oxidação do NO:





Tem-se que as respectivas equações de equilíbrio das etapas acima são:

$$r_1 = 2k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_4] \quad (30)$$

$$r_2 = 2k_2[N_2O_4][O_2] \quad (31)$$

Como a etapa lenta determina o processo, somente as moléculas de N_2O_4 sofrem oxidação com O_2 para formação de NO_2 . Logo a equação r_2 determina a lei de velocidade para a reação. Como etapa rápida ocorre com velocidade quase instantânea quando comparada a etapa lenta, pode-se considerar que r_1 é aproximadamente zero e rearranjar a equação para r_1 como:

$$2k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_4] = 0 \quad (32)$$

$$[N_2O_4] = \frac{2k_1}{k_{-1}}[NO]^2 \quad (33)$$

Substituindo $[N_2O_4]$ em r_2 tem-se que:

$$r_2 = \frac{2k_2 \times 2k_1}{k_{-1}}[NO]^2[O_2] \quad (34)$$

Considerando $K = \frac{2k_2 \times 2k_1}{k_{-1}}$ e $r_2 = \frac{-d[NO]}{dt}$ tem-se o modelo matemático da lei de velocidade para a oxidação do NO, conforme a equação abaixo:

$$\frac{-d[NO]}{dt} = k[NO]^2[O_2] \quad (35)$$

Outro exemplo ilustrativo de mecanismo reacional para a decomposição do gás ozônio em oxigênio, em fase gasosa, descrita pela equação química balanceada:



É descrita pelas equações elementares abaixo:



Que possui respectivamente as seguintes equações cinéticas:

$$r_1 = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O] \quad (39)$$

$$r_2 = k_2[O][O_3] \quad (40)$$

De forma análoga ao exemplo anterior, etapa lenta determina o processo e pode-se assumir que a velocidade r_1 é muito maior que r_2 , de forma que a etapa rápida pode ser desprezada da determinação da cinética global. Portanto, o mecanismo é determinado apenas pela etapa rápida do mecanismo de forma que podemos escrever a equação global como:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = r_2 \quad (41)$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O][O_3] \quad (42)$$

Podemos reescrever a $[O]$ em termos de $[O_2]$, através da relação de equilíbrio químico para a reação elementar $O + O_3 \rightleftharpoons 2O_2$:

$$K = \frac{[O_2]^2}{[O][O_3]} \quad (43)$$

$$[O] = \frac{[O_2]^2}{K[O_3]} \quad (44)$$

Logo, substituindo $[O] = \frac{[O_2]^2}{K[O_3]}$ em $r = k_2[O][O_3]$, temos:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2 \frac{[O_2]^2}{K[O_3]} [O_3] \quad (45)$$

$$k = \frac{k_2}{K} \quad (46)$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2 \frac{[O_2]^2}{K[O_3]} [O_3] \quad (47)$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k[O_2]^2 \quad (48)$$

Conclui-se que a velocidade de decomposição do gás ozônio depende apenas do quadrado da concentração de gás oxigênio e independe da concentração de ozônio.

10. FATORES QUE AFETAM A VELOCIDADE DE REAÇÃO

Todas as reações químicas desenvolvem-se com uma velocidade que é função da natureza dos reagentes. Porém alguns fatores podem afetar a velocidade da reação. O primeiro fator, como já discutido na lei de ação das massas, é a concentração de reagentes. Porém outros fatores como o estado físico dos reagentes, a área de superfície dos reagentes, a temperatura, a pressão, a presença de catalisadores também são fatores que podem modificá-la. Um fato interessante sobre a lei de velocidade, equação (7), é que somente estão explícitos os termos relacionados as concentrações de reagente. Como a ordem de reação também está relacionada a variação da concentração de reagentes, o único termo da equação (7) que engloba os demais fatores que afetam a velocidade de reação é a constante de velocidade k . Portanto a velocidade específica é uma função dos fatores: Estado físico dos reagentes e superfície de contato, pressão, temperatura e presença de catalisadores. No entanto o monitoramento e a medição da área de superfície de contato dos reagentes são praticamente impossíveis. Para a determinação quantitativa da constante de velocidade, dados cinéticos experimentais demonstram que, para uma determinada reação, o valor da constante de velocidade pode ser determinado como uma função da temperatura. Descreveremos de forma mais profunda cada um destes fatores.

10.1. Concentração Dos Reagentes

Como já abordado na Lei de ação das massas, a velocidade é proporcional a concentração de reagentes, ou seja, quanto maior a quantidade de reagentes maior será a velocidade de reação. Uma reação para ocorrer, depende do contato entre as moléculas de reagentes que ocorrem por meio de colisões. Nem todas as colisões são capazes de formar moléculas de produtos, pois é preciso que a colisão ocorra com geometria favorável e energia suficiente para que ocorra o rompimento das ligações nos reagentes e formação de novas ligações nos produtos. Quando uma colisão é capaz de gerar uma molécula de produto, esta é chamada de colisão efetiva. O aumento da concentração tem como efeito aumentar o número de colisões entre as moléculas, e com isso há uma maior probabilidade de que estas colisões sejam efetivas.

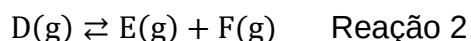
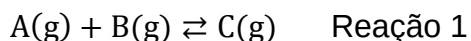
10.2. Estado Físico Dos Reagentes

O estado físico entre os reagentes tem grande importância no entendimento das reações químicas e permite a compreensão de como ocorre o contato e a colisão entre as moléculas. Por exemplo, quando ocorre a reação entre dois reagentes gasosos, o contato entre as moléculas é muito maior e significativa do que se os mesmos dois reagentes estivessem em estado líquido. Isso ocorre porque no gás as moléculas possuem maior grau de liberdade além de possuírem movimentos rotacionais e vibracionais. No caso de gases o parâmetro pressão é um fator fundamental. Em reações entre sólidos e líquidos, o contato entre as moléculas de reagentes é maior quando o sólido está mais finamente dividido e a superfície de contato passa a ser um fator fundamental. Quanto mais finamente dividido for o sólido, maior a superfície de contato e maior é a probabilidade de ocorrer a colisão entre os reagentes. De forma análoga pode-se entender o caso entre reações sólido/gás e sólido/sólido.

10.3. Pressão

A pressão é um fator importante para sistemas reacionais gasosos e não possui efeitos significativos em sistemas aquosos ou sólidos. O aumento da pressão em um sistema, ocasionado pela diminuição do volume, tem como efeito aumentar o contato entre as moléculas, uma vez que o espaço que elas ocupam foi reduzido. Com isso ocorre o aumento da velocidade de reação, uma vez que aumenta o contato entre as moléculas e há uma maior probabilidade de ocorrerem choques efetivos. Já para sistemas fechados, sem variação de volume, na qual a pressão é aumentada pelo aumento da temperatura do sistema, ocorre um aumento na energia cinética das moléculas e, com isso, aumenta a probabilidade de que o choque entre elas seja efetivo. A diminuição do volume do sistema reacional também causa um aumento na energia cinética das moléculas.

Para melhor observar a influência da pressão, observe as três reações reversíveis abaixo 1, 2 e 3, em que todas as espécies químicas envolvidas estão em estado gasoso.



A Reação 1 tende a direcionar o equilíbrio no sentido de formação do produto C, pois a diminuição do volume tem como efeito o aumento na probabilidade dos choques entre as moléculas de reagentes A e B. Como forma de amenizar o efeito de aumento de pressão, a reação se desloca na direção de formação do produto C. Com isso, o sistema que era ocupado por duas moléculas de reagentes, passam a ser ocupados por apenas uma molécula de produto.

Os mesmos efeitos descritos para a reação 1 ocorrem na reação 2 em sentido inverso. O aumento da pressão desloca o equilíbrio da Reação 2 na direção da decomposição de produtos e formação de reagentes, pois no sistema em equilíbrio havia uma molécula de produto para duas de reagentes e a perturbação ao sistema ocasionada pela pressão tende a ser compensada pela regeneração de uma molécula de produtos através da decomposição de duas de reagentes.

A Reação 3 é monomolecular no sentido direto e inverso e seu equilíbrio não sofre efeitos pela variação da pressão, pois independentemente do aumento ou diminuição da pressão, o número de moléculas de reagentes e produtos permanece inalterado.

10.4. **Temperatura**

A temperatura é um parâmetro que está relacionado com o grau de agitação molecular. Uma variação de 1º Célsius na temperatura é capaz de aumentar o grau de agitação molecular e alterar a energia cinética das moléculas de reagentes. Dados experimentais demonstram que em regra, esta variação de 1º Célsius é capaz de aumentar a velocidade de reação na ordem de 5 a 10%. Quando analisamos uma reação a nível molecular, a intuição nos leva a acreditar que todas as moléculas de reagentes são iguais, e, portanto, comportam-se da mesma forma. Os experimentos cinéticos mostram exatamente o contrário.

As reações ocorrem com velocidade finita e uma determinada molécula de reagente pode levar horas para reagir, enquanto outra pode reagir instantaneamente. Isso ocorre porque as moléculas precisam colidir entre si com geometria favorável e possuírem energia suficiente para que a colisão leve ao rompimento das ligações químicas. Baseado nestas observações experimentais, Arrhenius propôs em 1897 que apenas as moléculas que possuem energia igual ou superior a um valor crítico, o qual chamou de energia de ativação, são capazes de gerar colisões efetivas e reagir.

A influência da temperatura surge neste instante, pois somente as moléculas ativadas são capazes, através de colisões térmicas, alcançarem este valor crítico de energia. Portanto, o aumento da temperatura favorece o aumento do número de moléculas ativadas, e com isso, ocorre o aumento da velocidade de reação. As observações de Arrhenius o permitiram propor o modelo matemático da equação de Arrhenius, como já discutido no tópico 5.

10.5. **Catalisadores**

Os catalisadores são substâncias capazes de acelerar a velocidade das reações através da modificação do mecanismo reacional. Após a reação entrar em equilíbrio dinâmico, o catalisador permanece no meio reacional inalterado e regenerado. De todos os fatores que afetam a velocidade de reação, o catalisador é o único capaz de alterar a energia de ativação, através da modificação do mecanismo de reação.

Os catalisadores podem ser divididos em dois grupos que determinam se a catálise é homogênea ou heterogênea, o que depende do estado físico que se encontre os catalisadores. Na catálise homogênea, os reagentes e o catalisador se encontram na mesma fase e constituem um sistema homogêneo. Um exemplo deste tipo de catálise é a hidrólise do acetato de etila que é catalisada por um ácido forte em solução aquosa, tais como ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, que em conjunto com os reagentes formam uma única fase.

Na catálise heterogênea os reagentes e catalisador estão em fases distintas e o sistema formado apresenta-se de forma heterogênea. Grande parte das reações de interesses para as indústrias ocorrem desta forma e muitos catalisadores encontram-se na forma de metais finamente divididos tais como Pt, Ni, Cu e Fe, assim como também são empregados óxidos metálicos tais como ZnO, Cr₂O₃, CrO e Fe₃O₄.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P., JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3º Edição. Editora BOOKMAN. Ano 2006.

ATKINS, P., PAULA, J. **Físico-Química 2**. Rio de Janeiro: gen LTC, 2010. 9º Edição.

BACHELARD, G. **A formação do espírito científico**: contribuição para uma análise do conhecimento. Rio de Janeiro: Contraponto, 1996. 1º Edição.

JOHNSTONE, Alex H. Teaching of Chemistry – Logical or Psychological? Chemistry Education: Research and Practice in Europe, vol. 1, no. 1, 9 – 15. 2000.

LATHAN, J.L. **Cinética elementar de reação**. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo. Ano: 1974.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo. Volume 1 – Cinética química aplicada. Ano: 1974.

MOORE, W. J. **Físico-química**. 4º Edição. São Paulo: Edgard Blucher, 1976.

RUSSELL, J. B.; **Química Geral**. Tradução e revisão técnica Márcia Guekezian. 2ª.ed. São Paulo: Pearson Makron Books v.II, 1994.

SCHIMAL, M. **Cinética e reatores aplicação na engenharia química**. Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2010. 1º Edição.

