

Evolução temporal da energia de ativação em uma reação oscilatória

Paulo Alberto Nogueira (IC), Hamilton Varela (PQ) *

*varela@iqsc.usp.br

Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil.

Palavras-Chave: oscilações, cinética química, energia de ativação.

Introdução

Alguns sistemas químicos operado em regime fechado (batelada) podem apresentar cinética oscilatória durante a aproximação ao estado de equilíbrio termodinâmico, devido basicamente à grande energia livre dos reagentes presentes na mistura original. Estuda-se nesse trabalho o efeito da temperatura na energia de ativação na dinâmica temporal do sistema oscilatório^{1,2}: $\text{BrO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ /acetona/Mn(II)-ferroína.

Resultados e Discussão

Foram utilizadas três soluções, adicionadas sucessivamente após a estabilização do sistema: Solução A: $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{acetona}$, solução B: NaBrO_3 , solução C: ferroína.

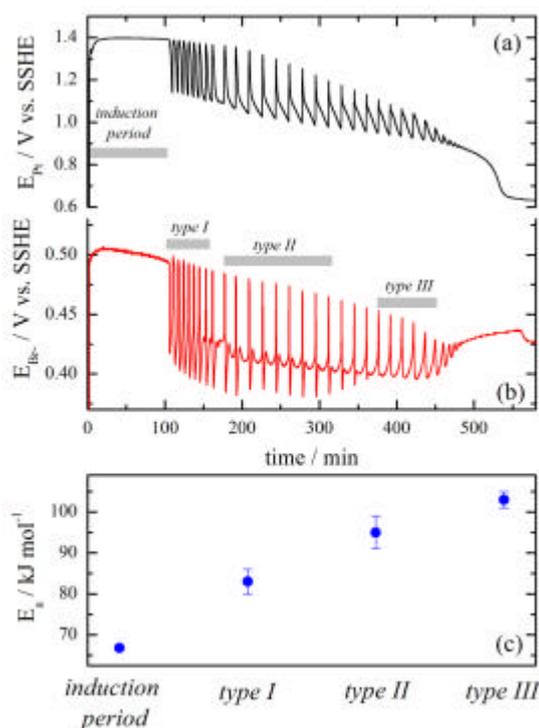


Figura 1: Séries temporais medidas com eletrodo (a) de platina e (b) seletivo a Br^- , e (c) valores de energia de ativação para os sucessivos estados dinâmicos observados em (a) e (b). Composição inicial: $[\text{BrO}_3^-] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{PO}_2^-] = 110 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{Mn}^{2+}] = 3,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,33 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{acetona}] = 320 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{ferroína}] = 0,33 \text{ mmol L}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

As oscilações foram monitoradas por meio de dois eletrodos, sendo um de platina e um comercial seletivo a íons Br^- , ambos medidos *versus* um eletrodo de hidrogênio, como mostrado na Figura 1 (a) e (b). Em todas as temperaturas estudadas, distinguiu-se a presença de três diferentes padrões oscilatórios no decorrer do tempo (tipos I, II e III na Figura 1). O inverso do tempo de indução, e as frequências das diferentes oscilações observadas foram utilizados para calcular a energia de ativação (E_a) através de gráficos de Arrhenius. Os resultados obtidos são ilustrados na Figura 1 (c). Os valores obtidos cresceram de 67 a 103 kJ mol^{-1} , ao longo do tempo de operação, i.e. do período de indução para as oscilações I, II e III. Da forma em que foram obtidos, tais valores representam a energia de ativação total do sistema oscilatório, sendo equivalente à relativa à etapa mais lenta do mecanismo. Interpreta-se o aumento da E_a ao longo do tempo como resultante da diminuição da energia livre dos reagentes em relação aos produtos finais da reação. Experimentos, em andamento, utilizando diferentes concentrações iniciais de bromato provavelmente sirvam para elucidar quão plausível é esta possibilidade.

Conclusões

São estudados nesse trabalho diferentes aspectos da energia de ativação em uma reação química oscilatória operada em batelada em um reator mantido sob agitação. O sistema utilizado foi o oscilador $\text{BrO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ /acetona/Mn(II)-ferroína, e a faixa de temperatura estudada foi de 5 oC a 35 oC. Observou-se que a energia de ativação diminui em função do tempo para os diferentes processos oscilatórios. Esse comportamento pode, a princípio, estar associado à diminuição da energia livre dos reagentes com o passar do tempo.

Agradecimentos

FAPESP (processo número 04/04528-0).

¹ Orban, M., Kurin-Csorgei, K., Zhabotinsky, A.M., Epstein, I.R. *Faraday Discussions* **2001**, 120, 11.

² Tokoro, G., Oliveira, H. C. L., Varela, H. *Quim. Nova* **2007**, **30**, 1930.