

## Esquemas cinéticos e o período de indução de reações relógio

André P. Oliveira (PG) e Roberto B. Faria\* (PQ)  
e-mail:faria@iq.ufrj.br

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química-UFRJ

Palavras Chave: cinética, período de indução, reação relógio,

### Introdução

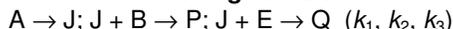
Reações relógio formam uma classe especial de fenômenos químicos caracterizados pela mudança abrupta na concentração de uma espécie após um período de indução.<sup>1</sup> Na literatura existem explicações indicando que o período de indução seria um fenômeno estequiométrico,<sup>2,3</sup> ou seja, o aparecimento repentino de uma espécie se daria após o consumo total de um reagente de uma segunda reação que é mais rápida. Mostramos aqui, porém, que reações competitivas, ou seja, em paralelo, não levam a esse tipo de comportamento.

Outros modelos, entretanto, podem justificar um período de indução. Um deles o de uma reação com vários intermediários consecutivos, causando um atraso no aparecimento do produto final.

Um outro modelo, depende da autocatálise, ou realimentação que é uma reação na qual participa um produto. À medida que este se forma a reação acelera pois forma-se também um reagente. Dependendo da autocatálise, se por ordens diferentes ou autocatálises consecutivas, podemos ter mudanças bruscas de concentração. A autocatálise, no entanto, pode ir além de simples retardamentos na reação, podendo gerar oscilações, mesmo em sistemas em batelada.

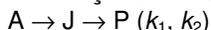
### Resultados e Discussão

#### Modelo do Reagente Limitante



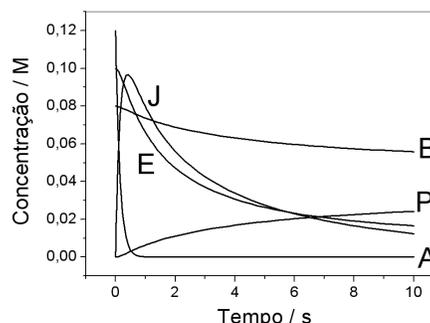
Uma explicação para o repentino aumento de uma concentração numa reação relógio é o consumo completo da espécie E que mantém [J] baixo. Após o consumo de E o intermediário J fica livre para reagir, e isto aconteceria abruptamente. Haveria, assim, uma competição entre duas espécies pelo intermediário J. Quando E termina [P] aumentaria abruptamente. Este, porém, é um modelo bem conhecido, determinado analiticamente, e que não leva a um comportamento de reação relógio, conforme mostrado na Fig. 1.

#### Modelo das Reações Consecutivas



Reações consecutivas são capazes de criar períodos de indução. O modelo com duas reações consecutivas seria o modelo mais simples para uma reação com um intermediário e que apresenta um pequeno período de indução. Um modelo com

muitos intermediários apresentará, evidentemente, um retardo maior na reação, por exemplo:  $A \rightarrow I_1 \rightarrow I_2 \rightarrow I_3 \rightarrow I_4 \rightarrow I_5 \rightarrow P$



**Figura 1.** Demonstração de que o modelo estequiométrico não produz período de indução.  $[A]_0 = 0,12 \text{ M}$ ;  $[B]_0 = 0,08 \text{ M}$ ;  $[E] = 0,1 \text{ M}$ ;  $k_1 = 7 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_2 = 5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_3 = 0,5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

#### Modelos Autocatalíticos

Alguns destes modelos apresentam características importantes. O modelo autocatalítico mais simples é a reação:  $A + B \rightarrow 2B$

Modelos autocatalíticos podem ser mais realistas e apresentar diferentes fenômenos de indução, como no exemplo abaixo:



### Conclusões

O período de indução de uma reação não pode ser explicado pelo consumo de um intermediário por uma reação paralela. Somente modelos considerando sequência de reações ou autocatálise é que podem explicar um período de indução.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERJ.

<sup>1</sup> Oliveira, A.P.; Faria, R.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18022.

<sup>2</sup> Lambert, J.L.; Fina, G.T. *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 1037.

<sup>3</sup> Edblom, E. C.; Orbán, M.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2826-2830.