

ORDENS NÃO INTEIRAS EM CINÉTICA QUÍMICA

André P. Oliveira e Roberto B. Faria*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 14/11/09; aceito em 25/2/10; publicado na web em 10/6/10

NON-INTEGGER ORDERS IN CHEMICAL KINETICS. Starting from zero-, first-, and second-order integrated laws for chemical kinetics, some cases are shown which produce fractional orders. Taking the Michaelis-Menten mechanism as a first example, it is shown that substrate order can go from 1 to zero, depending on relative concentration of enzyme and substrate. Using other examples which show fractional orders higher than one and even negative (inhibition), it is shown that the presence of an equilibrium before or parallel to the rate determining step can be the reason for fractional orders, which is an indication of a more complex mechanism.

Keywords: chemical kinetics; non-integer orders; homogeneous catalysis.

INTRODUÇÃO

Estudos cinéticos, em solução, são uma ferramenta poderosa na investigação dos mecanismos de reações, permitindo inferir detalhes importantes dos processos que acontecem antes da etapa determinante da velocidade. Através de um estudo cinético pode-se determinar a lei de velocidade de uma reação, bem como a sua constante de velocidade. Uma das abordagens empregadas para tal é o uso de equações integradas. Nesta abordagem, procura-se verificar se a variação da concentração de um dos reagentes ou produtos segue uma cinética de primeira ou segunda ordem ou, mais raramente, uma cinética com ordens superiores ou mesmo de ordem zero. Para um processo de ordem zero temos,

$$\begin{aligned} A &\rightarrow P \\ -d[A]/dt &= k \\ [A] &= -kt + [A]_0 \end{aligned}$$

onde $[A]_0$ é a concentração molar inicial do reagente A, $[A]$ é a sua concentração num tempo t qualquer e k é a constante de velocidade da reação. Neste caso, $[A]$ decai com o tempo de forma linear, ou seja, $[A]$ é dado pela equação de uma reta, $y = ax + b$, onde $y = [A]$, $x = t$, $a = -k$ e $b = [A]_0$. Desta forma, se ao lançarmos os dados experimentais de $[A]$ contra tempo obtivermos uma reta, podemos dizer que A decai segundo uma cinética de ordem zero e o coeficiente angular com sinal trocado será o valor de k . Normalmente, isso é feito aplicando-se uma regressão linear empregando-se uma planilha ou um programa especializado para a geração de gráficos e tratamento de dados como Lotus 1-2-3, Excel, Origin, SigmaPlot, Gnumeric, etc..

Da mesma forma, para os processos de primeira e segunda ordem, temos as seguintes equações integradas:

$$\text{primeira ordem: } \ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

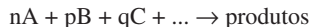
$$\text{segunda ordem (caso especial } 2A \rightarrow P): 1/[A] = kt + 1/[A]_0$$

$$\text{segunda ordem (caso geral } A + B \rightarrow P): \ln([A]/[B]) = ([A]_0 - [B]_0)kt + \ln([A]_0/[B]_0)$$

Uma vez que todas estas equações correspondem à equação de uma reta, o lançamento em gráfico dos dados experimentais correspondentes a cada caso permite determinar se estamos diante de uma cinética que apresenta ordens inteiras.

Esta forma de interpretação dos dados experimentais tem ainda alguns outros detalhes importantes que não serão aqui abordados. Estes se referem principalmente ao fato de que, geralmente, se acompanha a concentração $[A]$ através de técnicas espectrofotométricas que exigem cuidados para excluir as absorções de outras espécies, especialmente do produto, o que leva aos métodos bem conhecidos de Guggenheim e Kezdy.^{1,2} Entretanto, o que se quer destacar neste artigo são os casos pouco abordados nos cursos de graduação, em que nenhuma destas equações se ajusta aos dados experimentais, mesmo com as devidas correções devido a absorções de outras substâncias presentes no meio reacional. Vejamos antes, porém, um outro método para análise e interpretação dos dados cinéticos.

No método das velocidades iniciais consideramos, inicialmente, uma reação química genérica e sua lei de velocidade,



$$v = -(1/n)d[A]/dt = -(1/p)d[B]/dt = -(1/q)d[C]/dt = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots$$

onde n , p , q são coeficientes estequiométricos e a , b e c são as respectivas ordens em relação às espécies A, B e C. Aplicando logaritmo à lei de velocidade, no tempo $t = 0$, obtemos uma série de equações onde, dependendo de como arranjamos os termos, podemos ter

$$\ln v_0 = \ln(k([B]_0)^b ([C]_0)^c \dots) + a \ln[A]_0$$

$$\ln v_0 = \ln(k([A]_0)^a ([C]_0)^c \dots) + b \ln[B]_0$$

$$\ln v_0 = \ln(k([A]_0)^a ([B]_0)^b \dots) + c \ln[C]_0$$

Como se vê, são equações de uma reta onde o coeficiente angular é a ordem em relação ao reagente de interesse. Assim, para se determinar a ordem em relação a um reagente pelo método das velocidades iniciais, realiza-se uma sequência de experimentos que se diferenciam apenas pela concentração de um único reagente (esta estratégia se denomina método do isolamento), digamos o reagente A. Após determinar as velocidades iniciais (cujo melhor método é o ajuste de um polinômio de segundo grau³) faz-se um gráfico dos valores de $\ln v_0$ contra o $\ln [A]_0$ e obtém-se a ordem em relação a A pelo coeficiente

*e-mail: faria@iq.ufrj.br

angular da reta. Esta abordagem apresenta vantagens sobre o uso das equações integradas, pois permite sabermos o quão próximo se está de uma ordem inteira. Por exemplo, se obtemos uma ordem de 0,97 para um determinado reagente, podemos entender que estamos diante de um caso de primeira ordem. Se, por outro lado, obtemos um valor de 0,76, fica difícil dizer que temos um caso de primeira ordem e começamos a desconfiar dos dados obtidos. Porém, se os dados estão corretos estamos diante de um caso de ordem não inteira.

MÉTODOS TEÓRICOS

Os resultados obtidos por integração numérica foram calculados empregando-se o pacote Matlab, versão 6, e os pacotes de integração numérica ode15s e ode23s, baseados nos métodos BDF e Rosenbrock modificado de segunda ordem, respectivamente.⁴

ORDENS NÃO INTEIRAS

Quando se observa uma ordem não inteira, como já dito acima, a primeira ideia que ocorre é procurar o que há de errado. Isto porque o aparecimento de ordens não inteiras não é normalmente abordado de maneira clara nos livros e cursos de cinética química. Entretanto, o aparecimento de uma ordem não inteira é consequência de um mecanismo um pouco mais complexo do que aqueles considerados para se chegar nas leis de velocidade integradas, sendo de ocorrência bastante comum, conforme mostrado a seguir através de alguns exemplos.

O modelo de Michaelis-Menten

O modelo mais simples para uma reação enzimática é o modelo de Michaelis-Menten,⁵ muito usado nos estudos cinéticos tanto de enzimas naturais quanto de compostos bioinorgânicos que mimetizam funções enzimáticas, bem como em outros casos de catálise homogênea. Este é um modelo bem simples e geral, mas que apresenta ordens não inteiras, um aspecto para o qual, geralmente, não se chama muito a atenção nos livros e cursos de cinética em nível de graduação. Consideremos o esquema de Briggs-Haldane:⁶

Modelo 1



Uma expressão para a velocidade inicial da reação pode ser obtida empregando-se a aproximação de Bodenstein do estado estacionário,^{1,2,7}

$$d[ES]/dt = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

o que nos leva à relação

$$[ES] = (k_1/(k_{-1} + k_2))[E][S]$$

Para $v_0 = d[P]/dt$, temos

$$v_0 = V_m[S]_0/(K_m + [S]_0)$$

onde $V_m = k_2[E]_0$ e $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$.

Como já descrito anteriormente, a ordem em relação ao substrato pode ser obtida colocando-se a expressão da velocidade inicial sob forma logarítmica e determinando o coeficiente angular da reta $\lg v_0$ contra $\lg[S]_0$. Assim, obtemos a equação

$$\lg v_0 = \lg V_m + \lg[S]_0 - \lg(K_m + [S]_0)$$

Se a concentração do substrato aparecesse apenas uma vez nesta equação teríamos o valor do coeficiente angular da reta $\lg v_0$ contra $\lg[S]_0$. Neste caso, porém, podemos analisar como a relação entre K_m e $[S]_0$ afeta a equação acima. Se K_m for muito menor que $[S]_0$ podemos negligenciar K_m e a equação acima se resume a $\lg v_0 = \lg V_m$ indicando que a ordem em relação ao substrato é igual a zero, uma vez que V_m é uma constante. Por outro lado, se K_m for muito maior que $[S]_0$ podemos negligenciar $[S]_0$ na expressão $\lg(K_m + [S]_0)$. Desta forma, teremos apenas um termo dependente de $[S]_0$ e a ordem em relação ao substrato será dada pelo fator que multiplica $\lg[S]_0$, ou seja, estaremos diante de uma condição de primeira ordem em relação ao substrato.

Cabe esclarecer que a ordem pode ser zero ou um para o substrato, mas não para a reação, pois não estamos analisando a ordem em relação à enzima. Com relação ao substrato, a ordem será zero no limite em que a enzima se encontra saturada de substrato. Desta forma, qualquer aumento na concentração inicial do substrato não terá efeito sobre a velocidade da reação, pois não há enzima livre disponível. No outro extremo, em que há pouco substrato, a ordem será unitária. Assim, podemos ter qualquer valor de ordem em relação ao substrato, entre 0 e 1, dependendo das concentrações iniciais relativas de enzima e substrato.

Modelo ativador-inibidor

O modelo enzimático acima pode ser estendido de diversas formas, considerando a participação de inibidores ou ativadores, dando origem aos esquemas cinéticos batizados de inibição linear competitiva (ou específica), catalítica (ou *uncompetitive*) ou mista (não competitiva).⁷ Isto se deve ao fato de que a enzima ou o complexo enzima-substrato podem se ligar a outras moléculas, modificando a velocidade da reação. Dependendo do efeito provocado podemos ter um comportamento de ativação ou inibição. Consideremos o seguinte modelo cinético:⁸

Modelo 2



A velocidade inicial de formação do produto é dada por:

$$v_0 = k_2[ES] + \beta k_2[EAS]$$

onde β é uma constante que indica o quanto a decomposição do complexo EAS é mais rápida que a decomposição do complexo ES. Assim,

$$v_0 = V_{\max}[S]_0(1 + \beta[A]/K_A)/(K_S + [S]_0(1 + [A]/K_A))$$

onde $[E]_0$ e $[S]_0$ são as concentrações iniciais totais de enzima e substrato, respectivamente, e V_{\max} é o produto $k_2[E]_0$. Como se pode verificar, mesmo sendo esta equação um pouco mais complicada, novamente a ordem em relação ao substrato poderá assumir diferentes valores, dependendo das condições experimentais empregadas. Se $[S]_0$ for muito grande, o termo K_S do denominador pode ser desprezado, permitindo cancelar $[S]_0$ tanto no numerador quanto no denominador, levando a uma ordem zero em relação ao substrato. Se, por outro

lado, $[S]_0$ for pequeno, o denominador simplifica para K_s e teremos,

$$v_0 = (V_{\max}[S]_0/K_s) (1 + \beta[A]/K_A)$$

$$\lg v_0 = \lg [S]_0 + \lg \{ (V_{\max}/K_s) (1 + \beta[A]/K_A) \}$$

o que indica uma ordem 1 em relação ao substrato. Desta forma, observa-se que podemos ter qualquer ordem entre zero e um.

Aqui, também podemos analisar a ordem em relação ao segundo substrato, A. No caso de baixa concentração desse substrato e quando $\beta > 0$ (condição de ativação), o aumento de [A] significará um aumento de v_0 indicando que a ordem em relação a A é positiva. Para o caso de inibição, $\beta < 0$, a ordem em relação a A será negativa e, pelo fato da sua concentração aparecer num termo em soma no numerador, a ordem em relação a esta espécie dificilmente será um número inteiro.

Modelo com reações em paralelo

Em muitos casos de catálise homogênea, a reação não catalisada tem velocidade considerável, de forma que a lei de velocidade leva em conta as duas reações em paralelo. Em alguns casos uma mesma espécie participa dessas reações com ordens diferentes devido ao mecanismo de catálise. Um exemplo geral é dado a seguir, onde a reação não catalisada tem a participação de um próton e a catalisada de dois prótons.

Modelo 3



A velocidade global da reação com catalisador será

$$v = k_a[R][H^+] + k_b[R][C][H^+]^2$$

Na prática, ao medir a ordem em relação ao H^+ pelo método do isolamento, teremos todas as concentrações iniciais constantes, exceto a de H^+ .

$$v_0 = k'_a[H^+] + k'_b[H^+]^2 = [H^+](k'_a + k'_b[H^+])$$

onde $k'_a = k_a[R]$ e $k'_b = k_b[R][C]$. Aplicando logaritmo, teremos

$$\lg v_0 = \lg[H^+] + \lg(k'_a + k'_b[H^+])$$

Podemos verificar que quando $k'_a \gg k'_b$ a ordem em relação ao H^+ será igual a 1 e quando $k'_a \ll k'_b$ este valor será de dois. Teremos, então, dependendo das concentrações de R e C, valores intermediários entre 1 e 2.

Modelo com mais de um equilíbrio rápido

Não existem reações elementares envolvendo três espécies, pois não é razoável considerar a colisão simultânea de três corpos. Porém, uma reação de terceira ordem é muito comum. Uma lei de velocidade para a reação $R + 2X \rightarrow P$ poderia ser, por exemplo,

$$v_0 = k[R][X]^2$$

Um possível mecanismo envolvendo a presença de dois equilíbrios rápidos, sendo um de complexação e outro de formação de um íon tri-halogenado (como o I_3^-), é indicado abaixo, onde R foi

substituído por um metal com elevado estado de oxidação e X por um íon halogeneto.

Modelo 4



Neste caso, por ser um mecanismo mais complexo, a ordem em relação a cada reagente foi obtida a partir da concentração de MX^+ calculada ao longo do tempo da reação por integração numérica. Estes valores de concentração assim obtidos, foram considerados como valores experimentais a partir dos quais foram obtidos os valores de velocidade inicial da reação, $v_0 = (d[MX^+]/dt)_0$. Este valor de v_0 foi determinado desprezando-se o pequeno período de indução que aparece devido ao fato da formação de MX^+ sofrer um pequeno retardo.

Os resultados obtidos mostram que a existência do equilíbrio de formação do íon tri-halogeneto faz com que a ordem em relação ao X^- nunca chegue a 2. O valor desta ordem irá depender das constantes de velocidade (e das constantes de equilíbrio). Exemplos de ordem não inteira usando este mecanismo são mostrados nas Figuras 1 e 2, onde se observam as ordens de 1,79 e 1,39 em relação à espécie X^- .

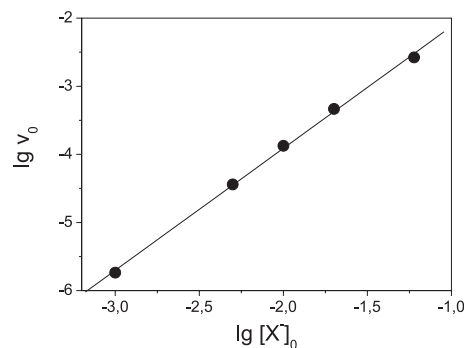


Figura 1. Determinação da ordem em relação a X^- para o Modelo 4. Condições: $[M^{3+}]_0 = 0,1$ e $k_1 = 1$, $k_2 = 10$, $k_{-2} = 0,1$, $k_3 = 700$, $k_{-3} = 1$. Equação da reta: $\lg v_0 = 1,79 \lg [X^-] - 0,333$

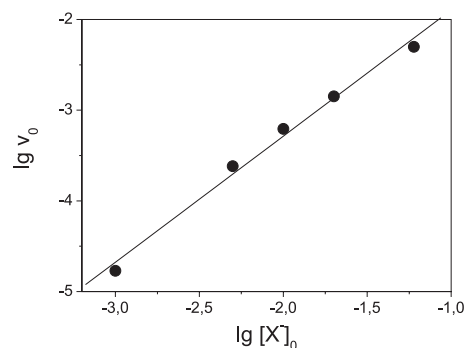


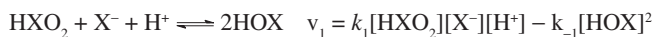
Figura 2. Determinação da ordem em relação a X^- para o Modelo 4. Condições: $[M^{3+}]_0 = 0,1$ e $k_1 = 1$, $k_2 = 100$, $k_{-2} = 0,1$, $k_3 = 100$, $k_{-3} = 1$. Equação da reta: $\lg v_0 = 1,39 \lg [X^-] - 0,507$

Modelo envolvendo equilíbrios consecutivos

Casos em que se observam ordens não inteiras que variam de valores positivos até negativos, gradativamente, podem ser causados pela presença de equilíbrios consecutivos. Este é o caso do exemplo

abaixo inspirado na química de halogênios (Cl, Br, I) em solução aquosa, a qual apresenta muitas possibilidades em face da existência de diversas espécies oxo-halogenadas, além dos halogênios livres.^{3,9,10}

Modelo 5



Este modelo pode ser integrado numericamente para diversos conjuntos de parâmetros e, como no caso anterior, as concentrações calculadas podem ser consideradas como dados experimentais de concentração, a partir dos quais se obtêm os valores de velocidade inicial. A Figura 3 apresenta os valores de v_0 obtidos para formação de X_2 , empregando-se um conjunto selecionado de constantes de velocidade.

A Figura 3 mostra que a ordem em relação ao HXO_2 (que é a inclinação da reta tangente) varia de 0,92 para a região de baixa concentração inicial de HXO_2 , até valores de ordem próxima de zero para a região de alta concentração inicial de HXO_2 . Este é, portanto, mais um caso de aparecimento de ordens não inteiras, uma vez que a ordem que será observada em relação ao HXO_2 depende da sua concentração inicial.

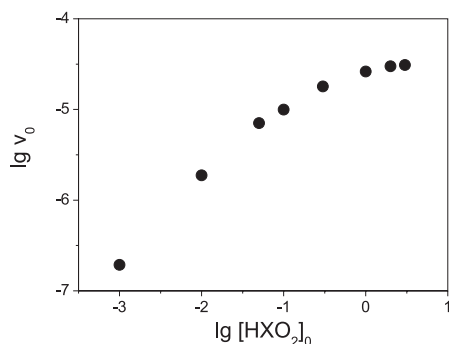


Figura 3. Valores de v_0 para a formação de X_2 segundo o Modelo 5. Condições: $[\text{X}^-]_0 = 0,01$, $[\text{H}^+]_0 = 0,01$, $k_1 = 100$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 100$, $k_{-2} = 1$.

CONCLUSÕES

Através de alguns exemplos, apresentamos casos em que aparecem ordens não inteiras em modelos cinéticos relativamente simples, mostrando que este é um fenômeno que está longe de ser incomum e complexo. Diferentemente dos casos clássicos abordados através das equações integradas para ordens inteiras, quando existe o envolvimento de um equilíbrio rápido, a evolução temporal das concentrações fica mais complicada e as ordens não se ajustam a números inteiros e simples. Uma vez que a ocorrência de equilíbrios rápidos envolvendo espécies que participam de uma reação é bastante comum para diversos sistemas químicos em solução, a ocorrência de ordens não inteiras não deve causar estranheza nos estudos experimentais. O aparecimento de uma ordem não inteira, a menos de um erro experimental, é na verdade uma indicação de que mecanismos um pouco mais complexos que os casos clássicos de ordens inteiras devem estar ocorrendo.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro de CNPq, CAPES e FAPERJ.

REFERÊNCIAS

1. Espenson, J. H.; *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2nd ed., McGraw-Hill: New York, 2002.
2. Connors, K. A.; *Chemical Kinetics. The Study of Reaction Rates in Solution*, Wiley-VCH: New York, 1990.
3. Côrtes, C. E. S.; Faria, R. B.; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1395.
4. Shampine, L. F.; Reichelt, M. W.; *SIAM J. Sci. Comput.* **1997**, *18*, 1.
5. Michaelis, L.; Menten, M. L.; *Biochem. Z.* **1913**, *49*, 333.
6. Briggs, G. E.; Haldane, J. B. S.; *Biochem. J.* **1925**, *19*, 338.
7. Cornish-Bowden, A.; *Fundamentals of Enzyme Kinetics*, Portland Press: London, 1995.
8. Sebastian, J. F.; *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 1031.
9. Machado, P. B.; Faria, R. B.; *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 5338; Machado, P. B.; Faria, R. B.; *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 8141.
10. Lengyel, I.; Li, J.; Kustin, K.; Epstein, I. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3708.