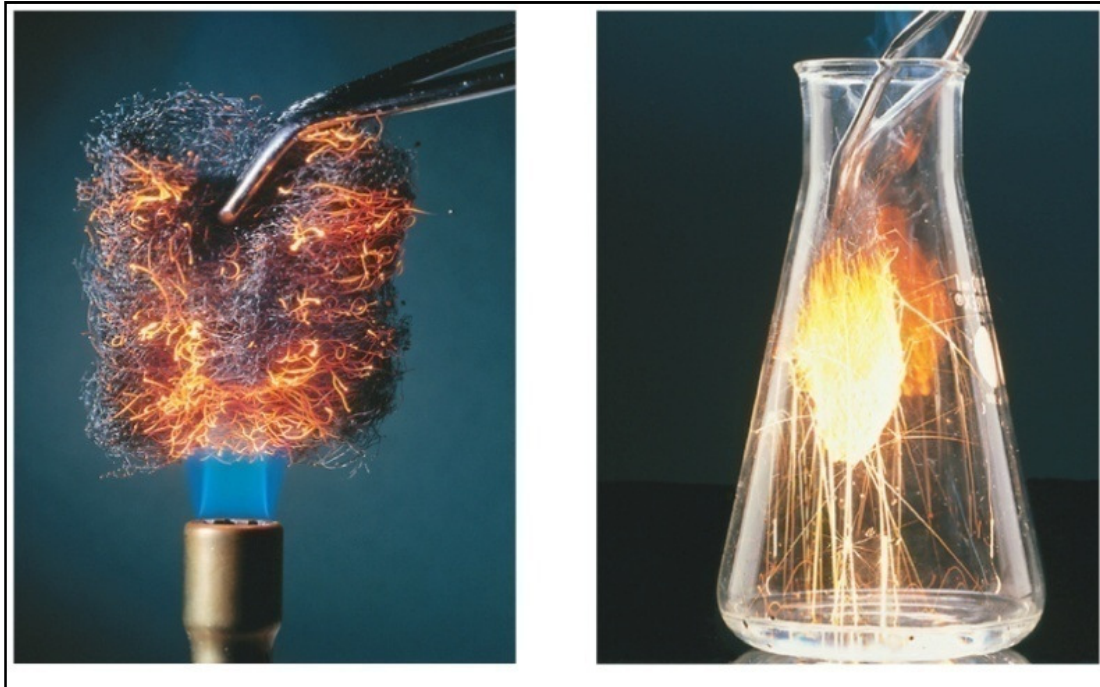




Cinética Química



“Cinética química

é o estudo da velocidade das reações, de como a velocidade varia em função das diferentes condições ”

Fatores que afetam a velocidade da reação:

- **Concentração dos reagentes.**

Geralmente quanto mais concentrado mais rápido é a velocidade.

- **Temperatura.**

Normalmente a velocidade das reações aumenta com o aumento da temperatura.

- **Estado físico dos reagentes.**

Normalmente a velocidade segue esta ordem:

gases > líquidos > sólidos.

Devido ao aumento da superfície específica;

- Presença (concentração e forma física) de um **catalizador ou inibidor**. Catalizador acelera e inibidor diminui a velocidade de uma reação.



- **Luz.**

A presença de luz de certo comprimento de onda também pode acelerar certas reações químicas.

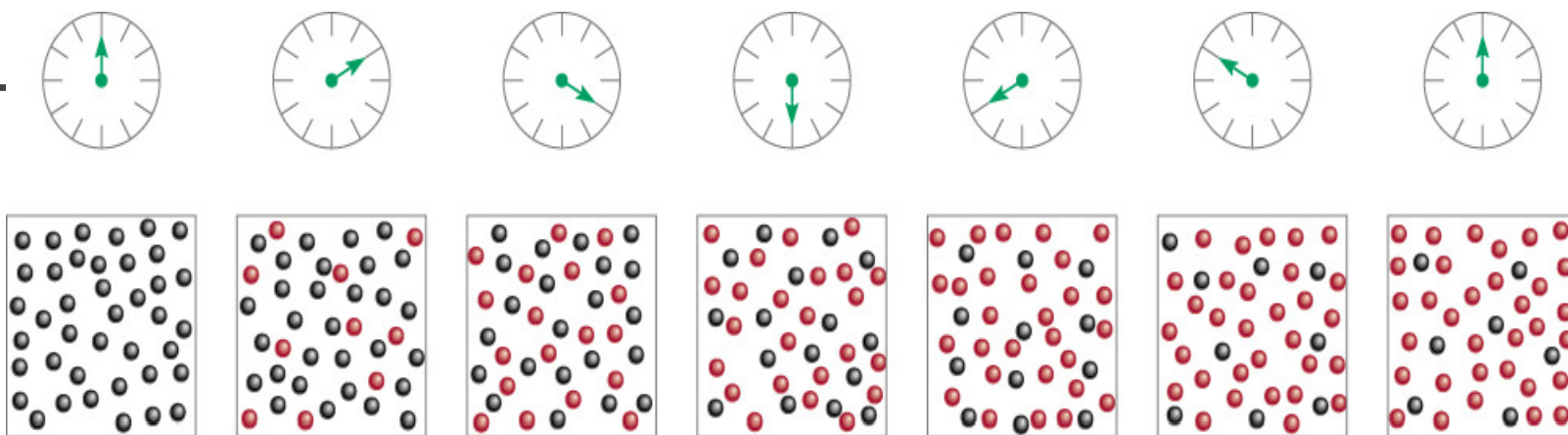
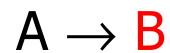
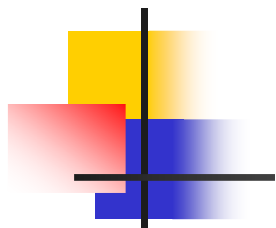
VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO QUÍMICA

"Velocidade de uma reação química é o aumento na concentração molar do produto por unidade de tempo ou o decréscimo na concentração molar do reagente na unidade de tempo"

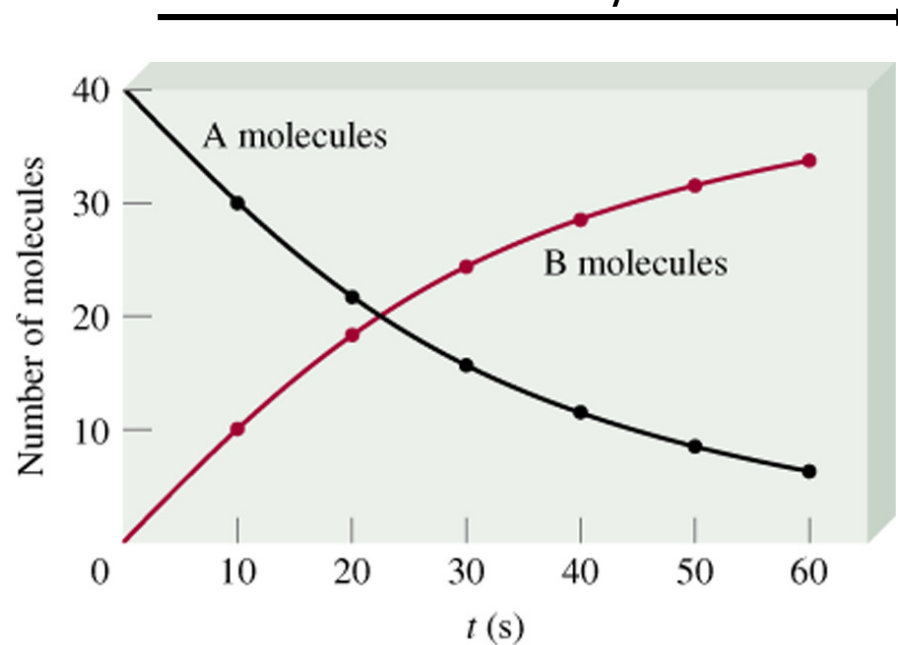
Unidade: $\text{mol/dm}^3 = \text{Concentração Molar []}$

Velocidade : modificação que ocorre num dado intervalo de tempo

VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO



tempo



CÁLCULO DA VELOCIDADE MÉDIA DE UMA REAÇÃO

$$\begin{aligned} \text{Velocidade média em relação a B} &= \frac{\text{Variação na concentração de B}}{\text{Variação no tempo}} = \\ &= \frac{[\text{B}] \text{ em } t_2 - [\text{B}] \text{ em } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} \end{aligned}$$

$$\text{Velocidade média em relação a A} = - \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

CÁLCULO DA VELOCIDADE MÉDIA DE UMA REACÇÃO

Supondo que:

Para $t = 0$ (início da reacção) há 1,00 mol A (100 esferas pretas) e B não está presente. Para $t = 20$ min, existem 0,54 mol A e 0,46 mol B

Para $t = 40$ min, existem 0,20 mol A e 0,80 mol B

A velocidade média da reacção depois de 40 min será

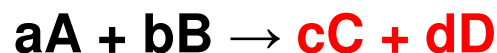
$$Velocidade\ média = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

$$Velocidade\ média = -\frac{(0,20 - 1,00)}{40} = \frac{(0,80 - 0)}{40} = 0,20\text{ M/min}$$

A velocidade média diminui com o tempo

ESTEQUIOMETRIA E VELOCIDADE DE REAÇÃO

No caso geral, para a reação:



A velocidade é dada por:

$$veloc.Média = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Consideremos a seguinte reação:



Consumem-se duas moles de A por cada mole de B que se forma, ou seja, a velocidade com que A se consome é o dobro da velocidade de formação de B. Escrevemos a **velocidade da reação**

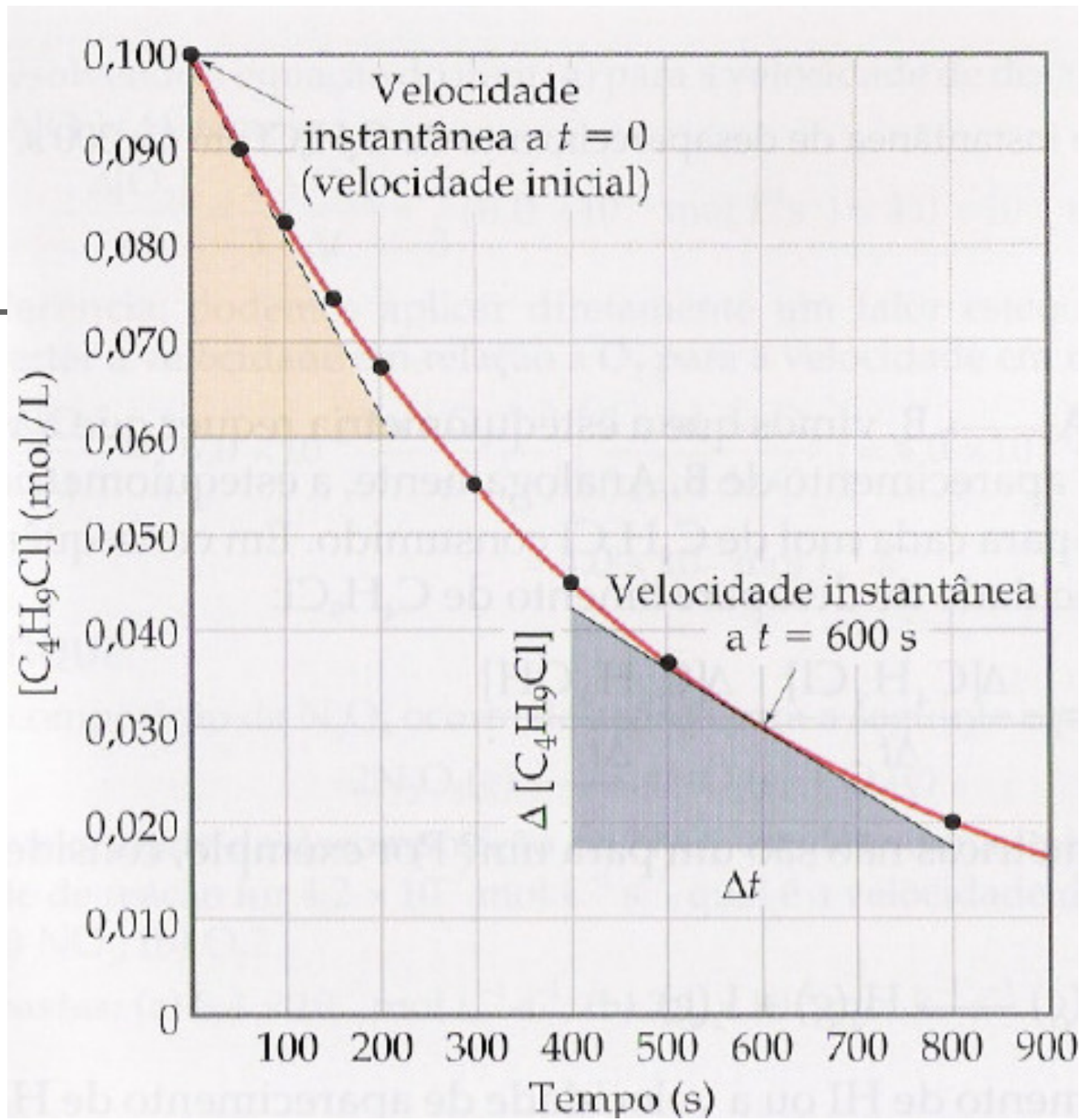
como:

$$velocidade = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \Rightarrow -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = 2 \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Variação na Velocidade com o Tempo



Tempo, t (s)	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}]$ (mol/L)	Velocidade média (mol L/s)
0,0	0,1000	
50,0	0,0905	$1,9 \times 10^{-4}$
100,0	0,0820	$1,7 \times 10^{-4}$
150,0	0,0741	$1,6 \times 10^{-4}$
200,0	0,0671	$1,4 \times 10^{-4}$
300,0	0,0549	$1,22 \times 10^{-4}$
400,0	0,0448	$1,01 \times 10^{-4}$
500,0	0,0368	$0,80 \times 10^{-4}$
800,0	0,0200	$0,560 \times 10^{-4}$



Velocidade de reação

Média ≠ Instantânea

Diz respeito ao que acontece em um intervalo de tempo

Diz respeito a algo que aconteceu tão rápido a ponto de não decorrer

“nenhum” tempo ($t \rightarrow 0$)
e $\Delta[] = 0$

$$velocidade = \frac{\Delta[\text{Reagente}]}{\Delta t}$$

velocidade instantânea = ?

Velocidade instantânea (ou simplesmente **velocidade**)

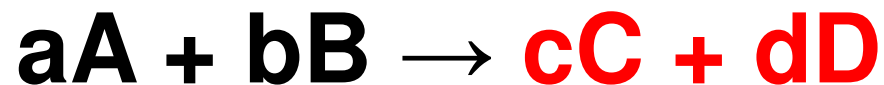
em um instante qualquer, é velocidade média quando o intervalo de tempo tende a zero, ou seja, ($t \rightarrow 0$). Conforme o intervalo de tempo diminui, a velocidade média tende a um limite, que é a velocidade naquele instante, isto é,

- $$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta [\]}{\Delta t} = \frac{d [\]}{d t}$$

d/dt: taxa de variação com o tempo



No caso geral, para a reação:



A velocidade é dada por:

$$velocidade = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

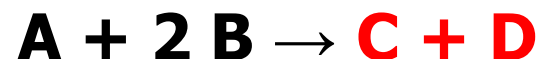
Todas as velocidades são iguais



Equação da velocidade

- Análise da influência da concentração sobre a velocidade da reação.

No caso geral, para a reação:



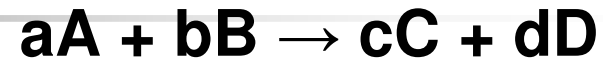
$$-\frac{d[A]}{dt} \propto [A][B] \qquad -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

k: constante de velocidade

Expressão numérica do efeito dos reagentes e da temperatura sobre a velocidade da reação.

ORDEM DE REAÇÃO

Consideremos a reação geral:



A equação da velocidade assume a forma:

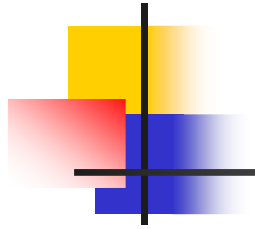
$$\text{Velocidade} = k[A]^x[B]^y$$

x, y, k – determinados experimentalmente

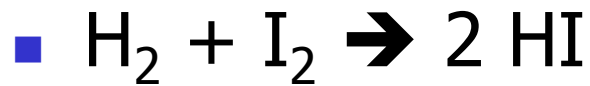
x e y – ordem de uma reação; x é a ordem de **A** e y é a ordem de **B**.

Chama-se ordem de uma reação (ordem global) à soma dos valores das potências a que as concentrações de reagentes se encontram elevadas a equação cinética da reação

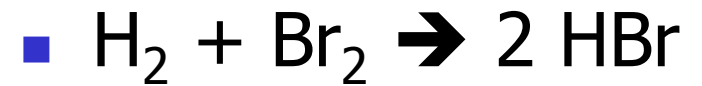
A reação tem ordem global $x+y$



Equação química I



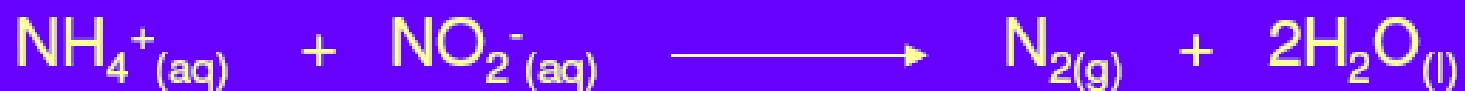
Equação química II



$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k[H_2]^1[I_2]^1$$

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k[H_2]^1[Br_2]^2$$

Considere que, não há nenhuma relação entre a estequiometria da equação química e a equação da velocidade.



Dados de velocidade para a reação dos íons amônio e nitrito em água a 25 °C.

Número do experimento	Concentração inicial de NH_4^+ (mol/L)	Concentração inicial de NO_2^- (mol/L)	Velocidades iniciais observadas ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
1	0,0100	0,200	$5,4 \times 10^{-7}$
2	0,0200	0,200	$10,8 \times 10^{-7}$
3	0,0400	0,200	$21,5 \times 10^{-7}$
4	0,0600	0,200	$32,3 \times 10^{-7}$
5	0,200	0,0202	$10,8 \times 10^{-7}$
6	0,200	0,0404	$21,6 \times 10^{-7}$
7	0,200	0,0606	$32,4 \times 10^{-7}$
8	0,200	0,0808	$43,3 \times 10^{-7}$

LEI DA VELOCIDADE

Determinação a partir da modificação da concentração inicial de um Reagente sobre a velocidade inicial.

$[\text{NH}_4^+]$ Experimentos 1,3	Velocidade da reação	$\text{Veloc} = k[\text{X}]^n$	Ordem de ligação
Quadruplicou	Quadruplicou	$[\text{NH}_4^+]^n = ?$	1ª
$[\text{NO}_2^-]$ Experimentos 5,7	Velocidade da reação	$\text{Veloc} = k[\text{X}]^n$	Ordem de ligação
Triplicou	Triplicou	$[\text{NO}_2^-]^n = ?$	1ª

Equação da velocidade:

$$\text{velocidade} = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-]$$



Exercício Proposto

A velocidade inicial da reação hipotética $A + B \longrightarrow C$ foi medida com diferentes concentrações iniciais de A e de B; os resultados foram os seguintes:

Número da Experiência	[A] (M)	[B] (M)	Velocidade Inicial (M/s)
1	0,100	0,100	$4,0 \times 10^{-5}$
2	0,100	0,200	$4,0 \times 10^{-5}$
3	0,200	0,100	$16,0 \times 10^{-5}$

Com estes dados, determinar (a) a lei de velocidade da reação; (b) a constante de velocidade; (c) a velocidade da reação quando $[A] = 0,050 \text{ M}$ e $[B] = 0,100 \text{ M}$.



Lei da velocidade: $= k[A]$

Recurso: Cálculo Diferencial e Integral



$\Delta[\text{Reag}]_0 \times \text{tempo}$

velocidade = $k[A]$; velocidade = $k[A]^2$

Recurso: Cálculo Diferencial e Integral



a) velocidade = $k[A]$; b) velocidade = $k[A]^2$

Cálculo Diferencial e Integral

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$-\frac{dx}{dt} = kx \quad \text{ou} \quad -\frac{dx}{x} = -kdt$$

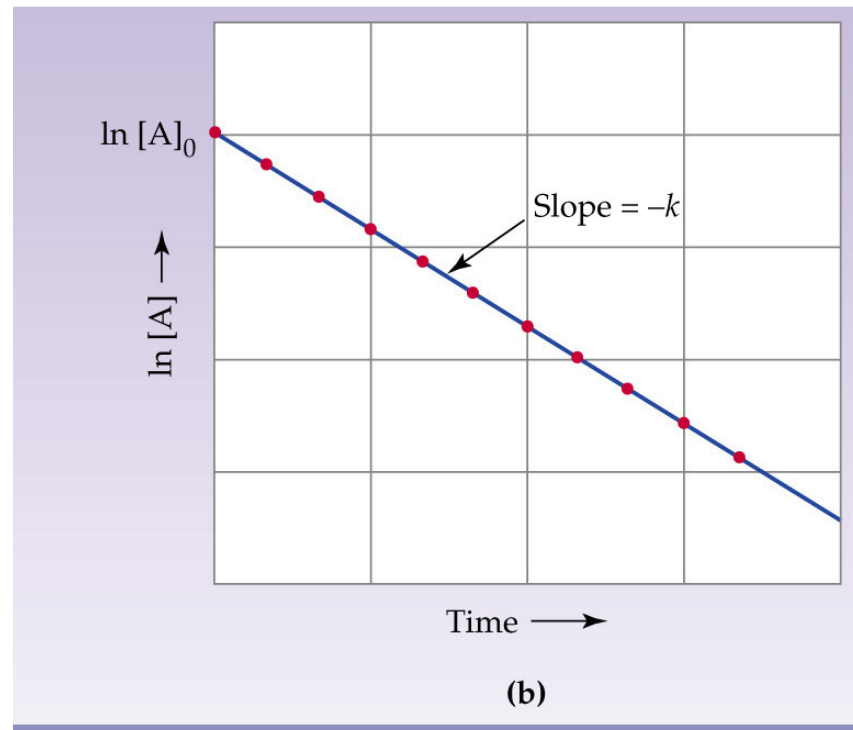
$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = -\int_0^t kdt \quad \rightarrow \quad \ln \frac{x}{x_0} = -kt$$

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

Equação da reta: $y = m x + b$

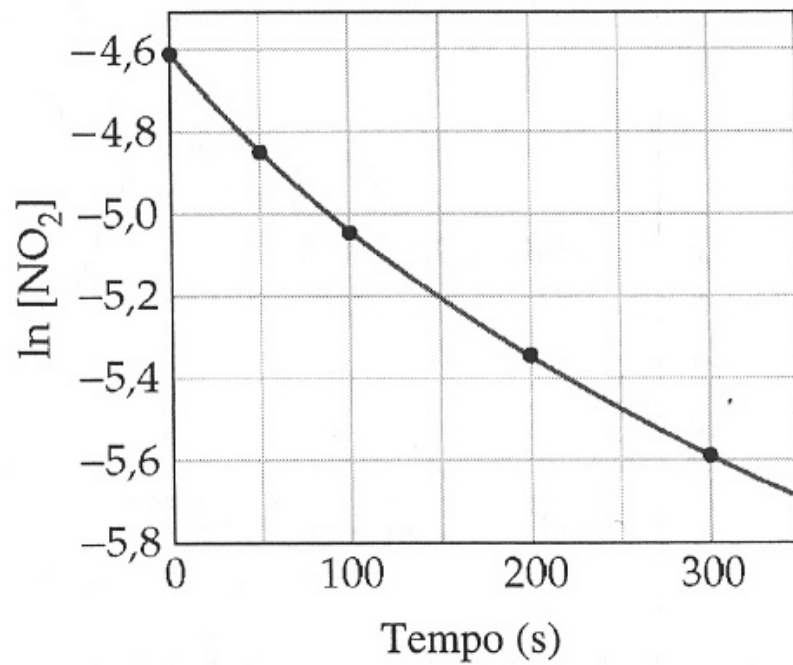
$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

COMPORTAMENTOS CARACTERÍSTICOS DE UMA REAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM

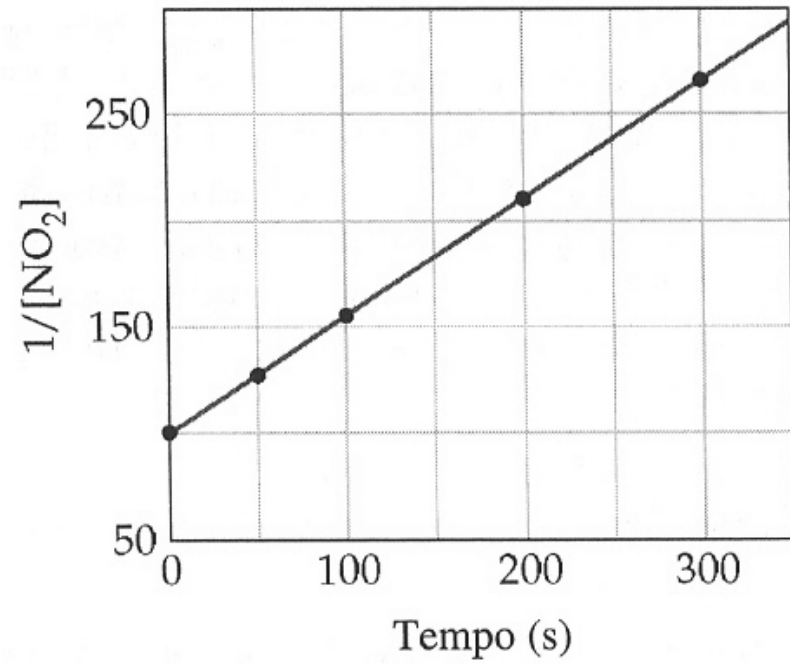


Utilização da representação gráfica da relação linear de $\ln[A]$ em função do tempo para calcular a constante de velocidade.

COMPORTAMENTOS CARACTERÍSTICOS DE UMA REAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM



(a)



(b)

TEMPO DE MEIA-VIDA ($t_{1/2}$)

Por definição $t_{1/2}$:

$$[A]_{t_{1/2}} = [A]_0 / 2$$

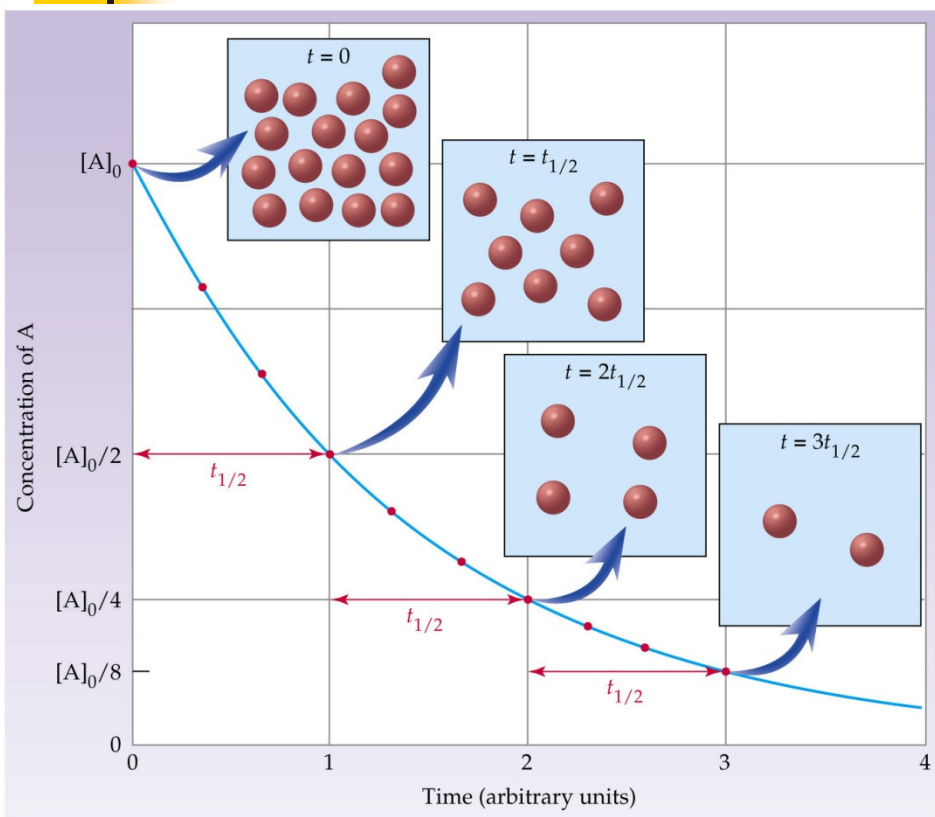
$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 / 2}$$

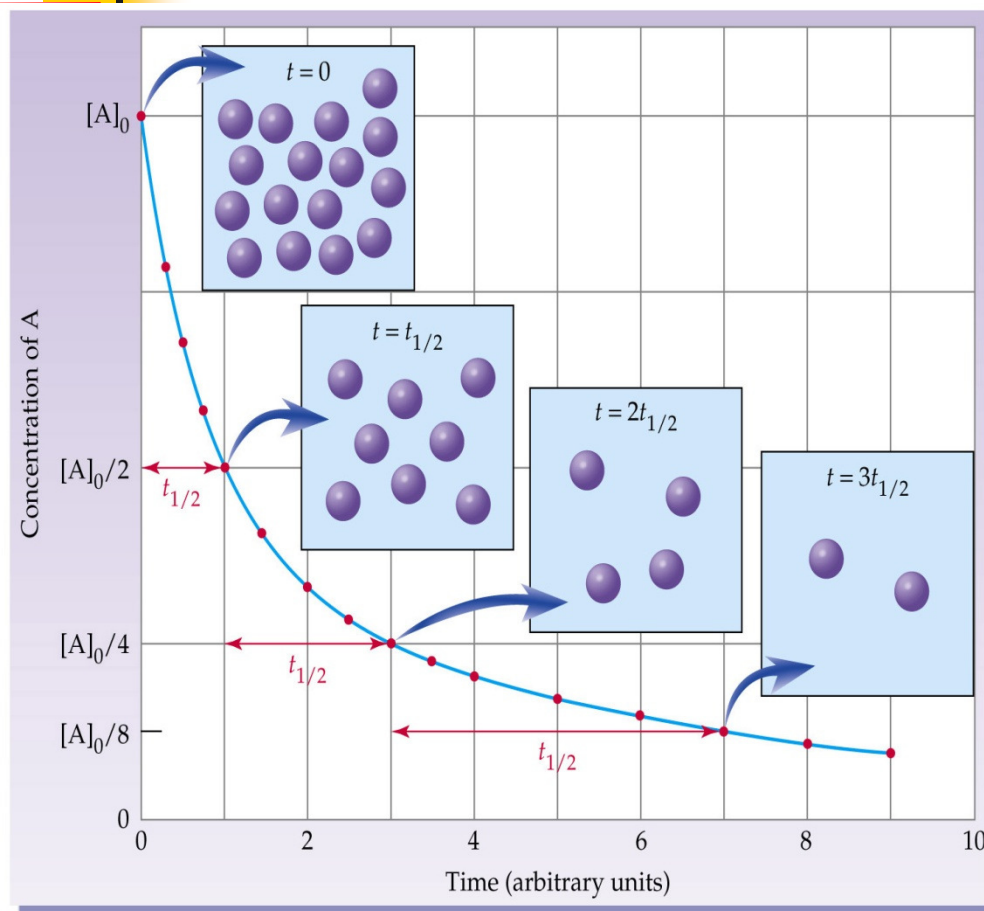
$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$



reação de primeira ordem

TEMPO DE MEIA-VIDA ($t_{1/2}$)



reação de segunda ordem

Por definição $t_{1/2}$:

$$[A]_{t_{1/2}} = [A]_0 / 2$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

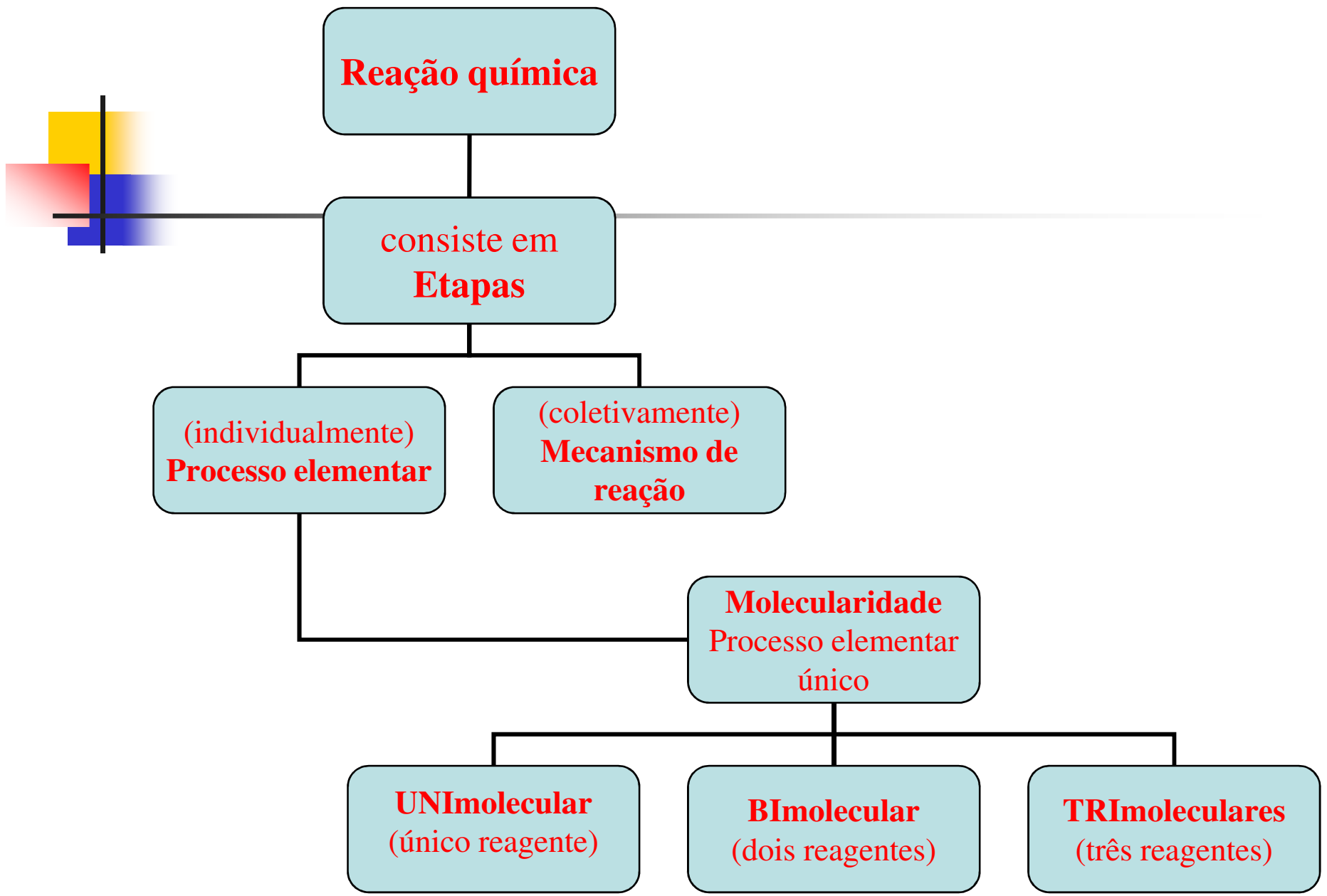
Obtém-se

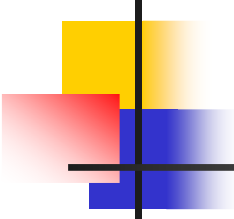
$$\frac{1}{[A]_0 / 2} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

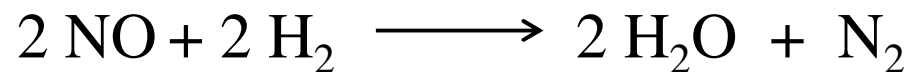
RESUMO DA CINÉTICA DE REAÇÕES DE ORDEM ZERO, 1ª ORDEM E 2ª ORDEM

Ordem	Equação cinética	Equação concentração-tempo	Tempo de meia-vida
0	Velocidade = k	$[A] = [A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	Velocidade = $k[A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	Velocidade = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

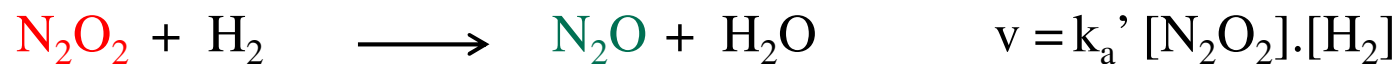




Equação química :



Mecanismo:

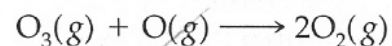
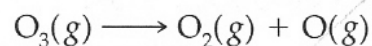


Intermediários na reação: N_2O e N_2O_2



Exercício proposto

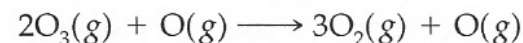
As duas etapas elementares seguintes constituem mecanismo proposto para a reação de conversão do ozônio, O_3 , no O_2 :



(a) Dê a molecularidade de cada etapa do mecanismo. (b) Escreva a equação da reação. (c) Identifique qualquer intermediário que houver.

RESOLUÇÃO (a) A primeira etapa elementar envolve um reagente apenas e por isso é unimolecular. A segunda etapa, que envolve duas moléculas de reagente, é bimolecular.

(b) A soma das duas etapas elementares dá



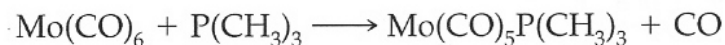
Como o $O(g)$ aparece em iguais quantidades em ambos os membros da equação, é possível eliminá-lo para se ter a equação química da reação:



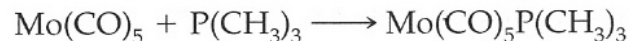
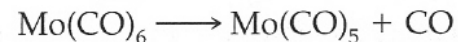
(c) O intermediário é o $O(g)$. Não é reagente inicial nem produto final; forma-se na primeira etapa e é consumido na segunda.

Exercício Proposto

O mecanismo da reação



é possivelmente o seguinte:



(a) O mecanismo é compatível com a equação da reação? (b) Identifique o intermediário ou os intermediários. **Resposta:** (a) Sim, a soma das duas equações leva à equação da reação; (b) $Mo(CO)_5$

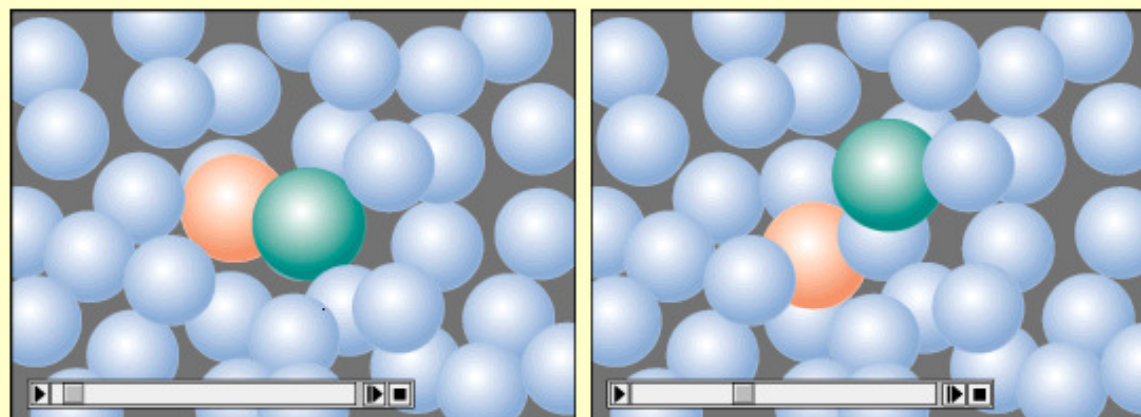


Teoria das colisões

- Para a ocorrência de uma reação química num processo bimolecular é necessário:
 1. Ocorra colisões entre os constituintes químicos dos reagentes.
 2. Ocorra colisão com orientação favorável.
 3. Ocorra colisão com orientação favorável e com energia adequada.

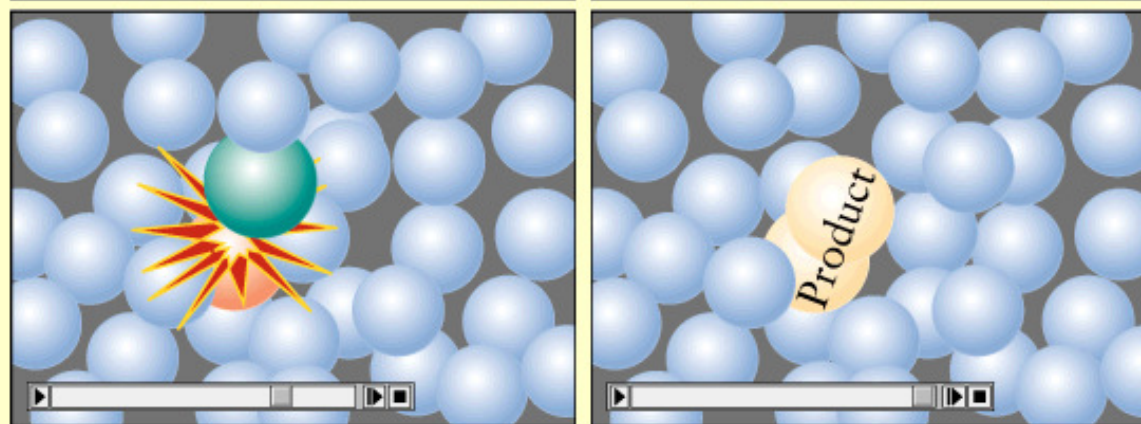
1 .Ocorra colisões entre os constituintes químicos dos reagentes

2



1

3



4

Figura ilustrativa da aproximação(1,2), colisão (3) dos reagentes e a formação do produto(4).



Fatores que influenciam o nº de colisões (Z)

- Concentração dos reagentes

$$\text{velocidade} \propto Z \propto [A] [B]$$

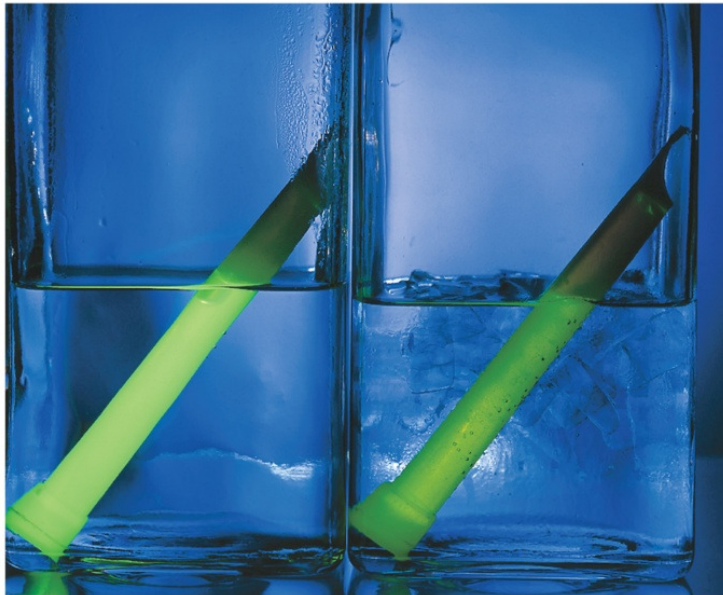
$$Z = Z_0 [A]^x [B]^y \rightarrow \blacksquare \text{ Constante de proporcionalidade}$$

$$\text{velocidade} \propto Z [A]^x [B]^y$$

- Temperatura

$$\text{velocidade} \propto Z \propto E_{\text{cinética}}$$

EFEITO DA TEMPERATURA NA VELOCIDADE DE REAÇÃO

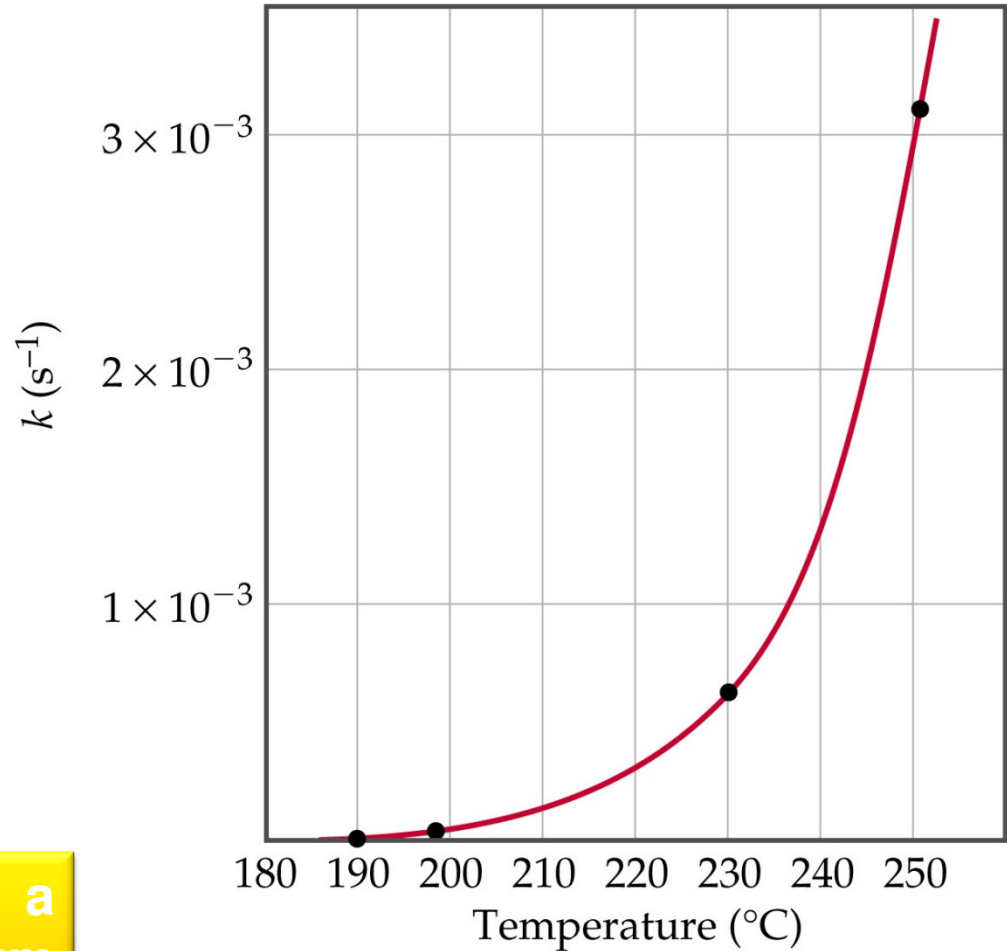


Higher temperature

Lower temperature

Efeito da temperatura sobre a velocidade
Reação de quimiluminiscência do Cyalume.

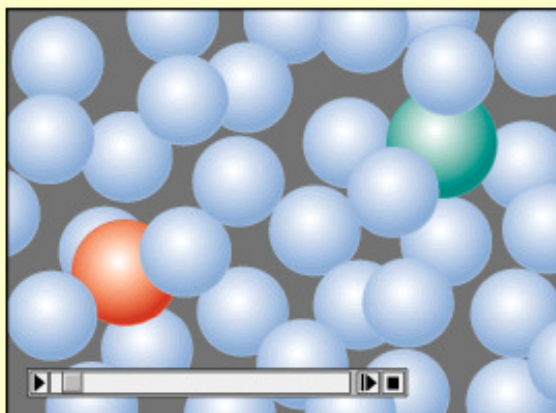
Para a maioria das reações, a velocidade aumenta com um aumento da temperatura.



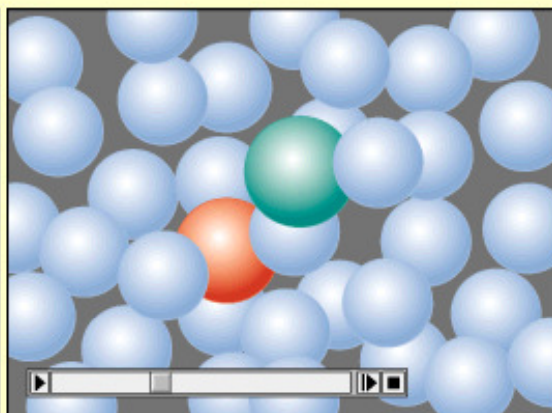
Varição da constante da velocidade da reação de isomerização da metil isonitrila em função da temperatura.

2. Ocorra colisão com orientação favorável.

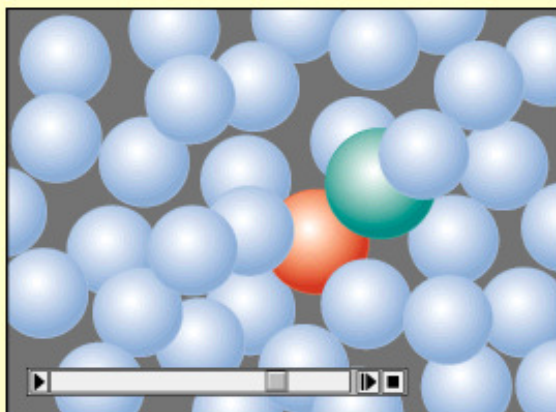
2



1



3



4

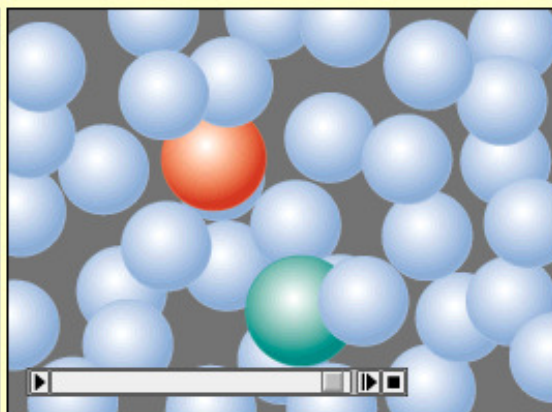
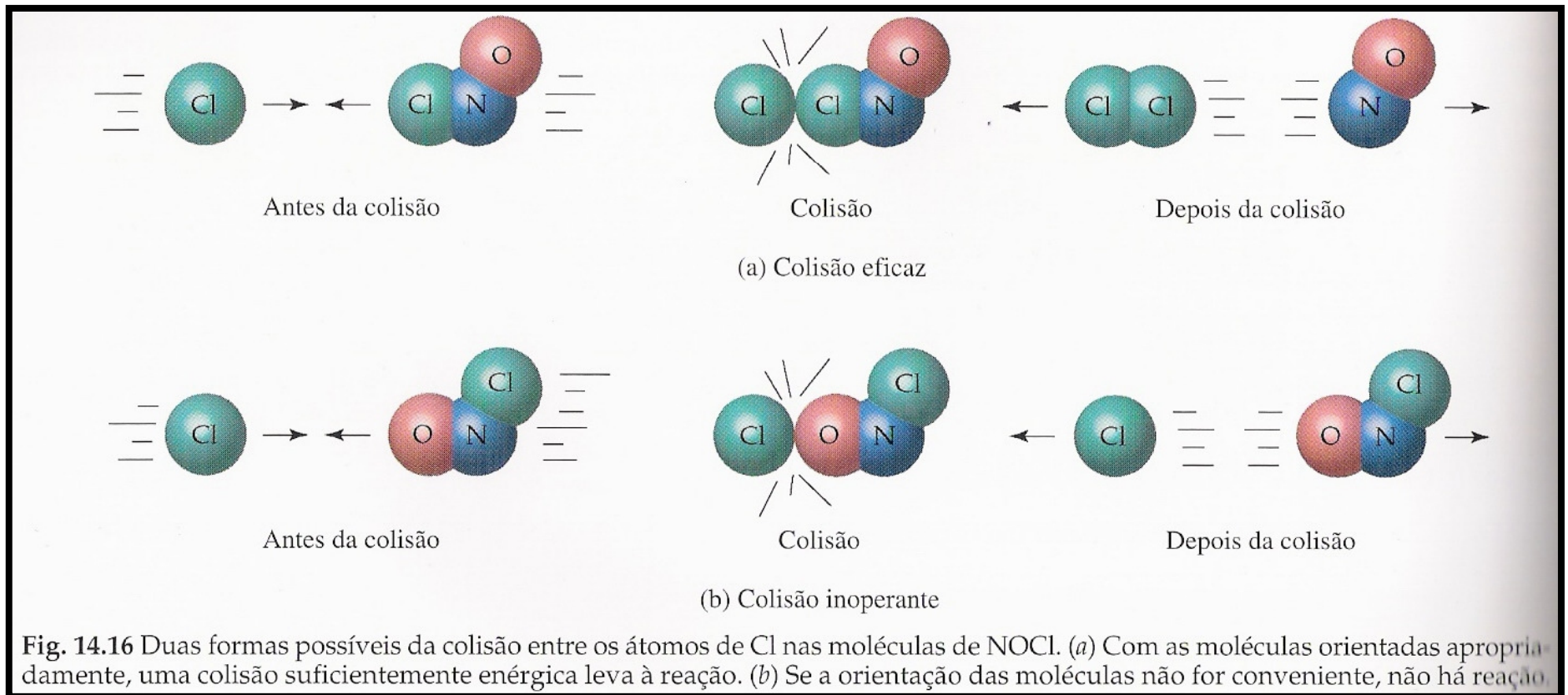
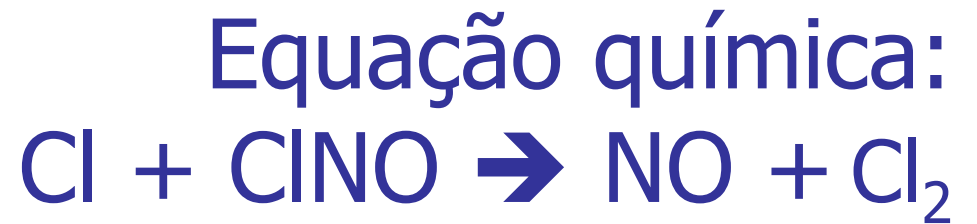
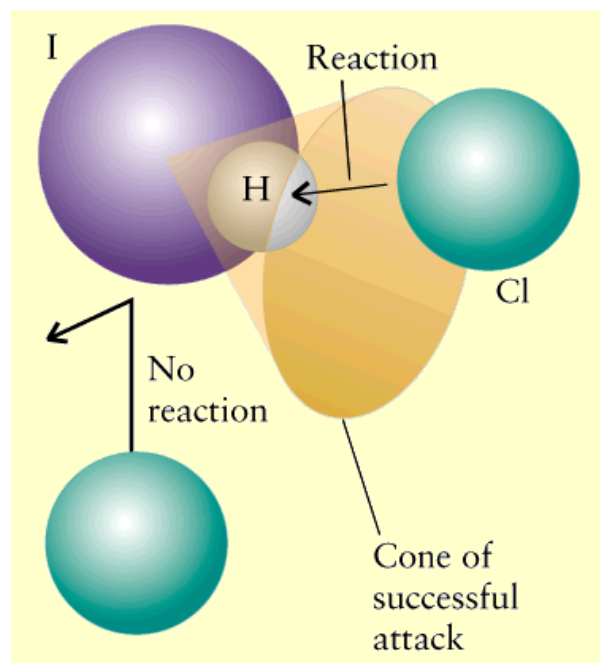
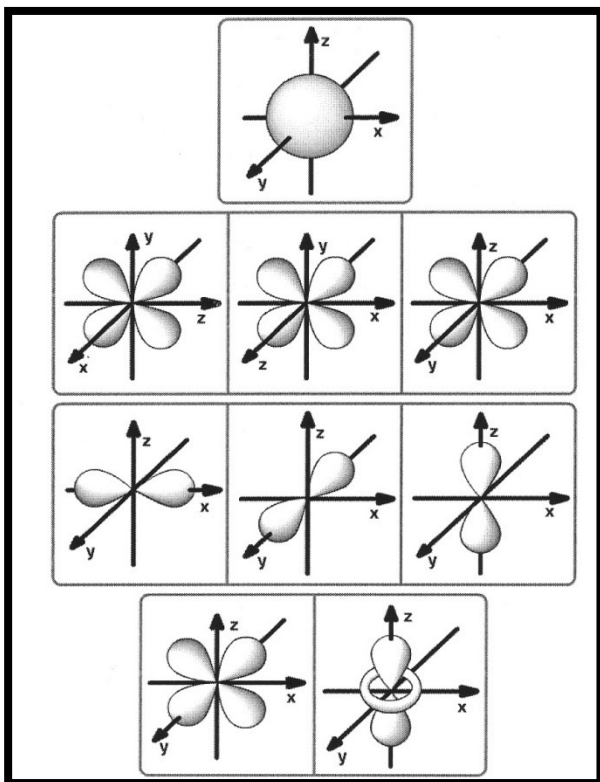


Figura ilustrativa da aproximação e colisão (1,2 e 3) dos constituintes químicos dos reagentes e o distanciamento (4)

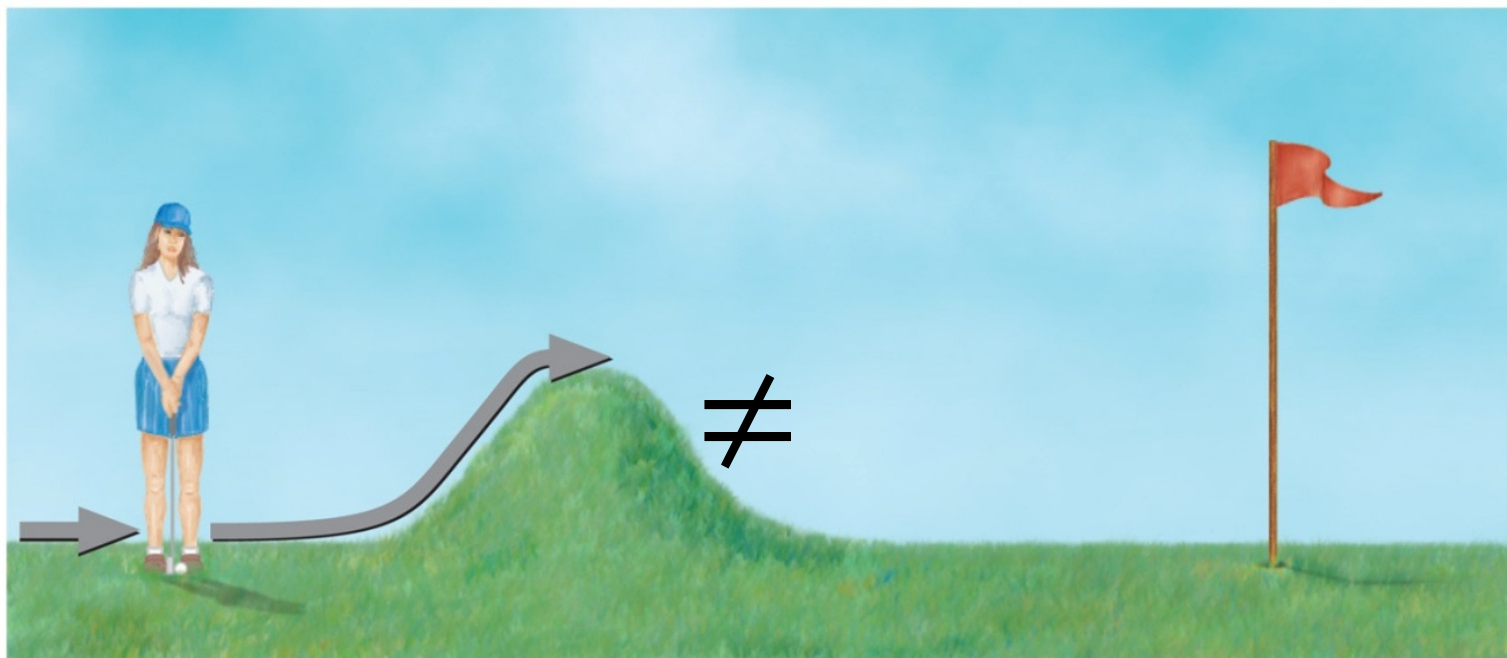
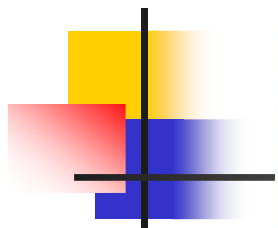


Efeito ESTÉRICO ou Fator Probabilidade (p)

É a fração de colisões nas quais as moléculas estão orientadas à reação.



3. Colisão com orientação favorável e com energia adequada.



Assim como uma bola não consegue alcançar o topo do “morrinho” se não rolar com energia suficiente até o “morrinho; uma reação não ocorre se as moléculas, ao colidirem com orientação favorável, não possuírem energia suficiente para ultrapassar a barreira de energética.

Colisão entre átomos

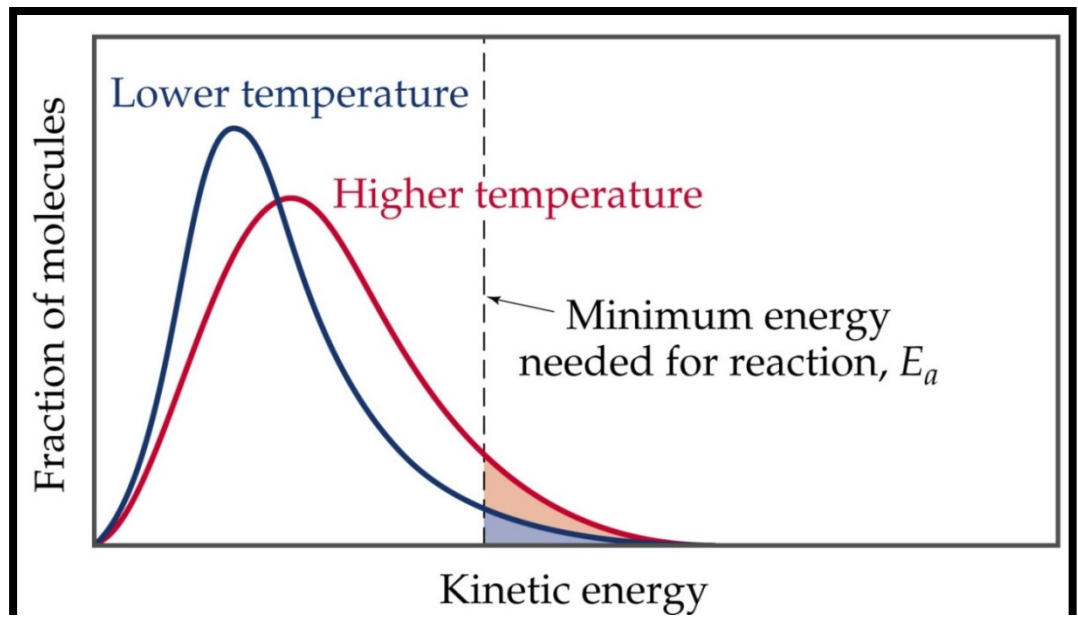
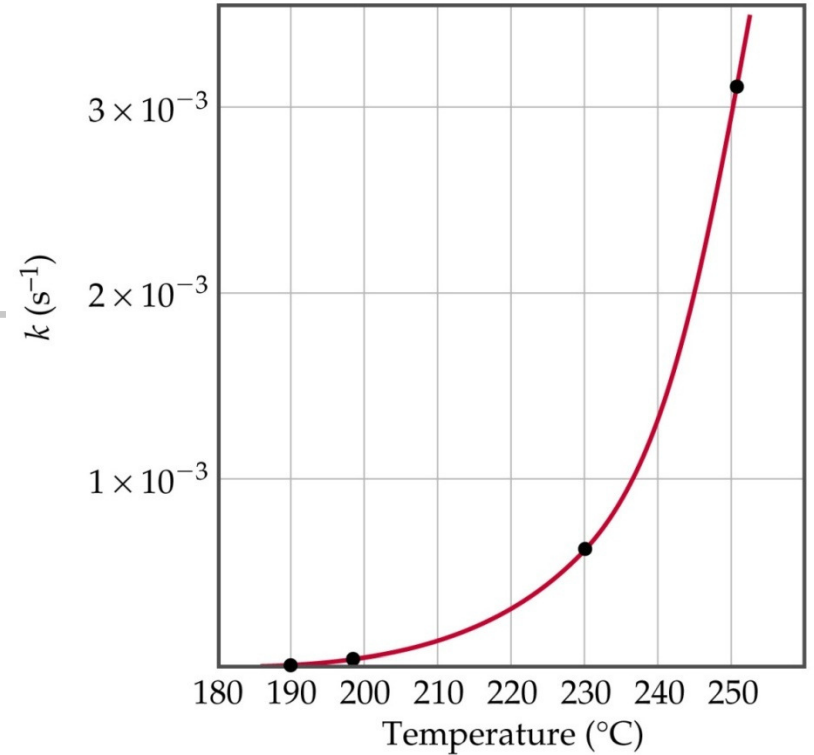
colisão entre bolas
de bilhar



Equação de Arrhenius

A fração de moléculas, f , com energia igual ou superior a E_a é:

$$f = e^{-E_a/R}$$



Constante de velocidade: para um processo bimolecular

$$\text{velocidade} \propto Z \propto [A][B]$$

$$Z = Z_0 [A]^x [B]^y \rightarrow$$

$$\text{velocidade} \propto Z [A]^x [B]^y$$

$$\text{velocidade} \propto Z \propto E_{\text{cinética}}$$

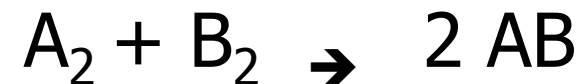
$$f = e^{-E_a/RT}$$

Efeito *ESTÉRICO* ou Fator Probabilidade (p)

$$k = p \left(e^{-E_a/RT} \right) Z_0$$

$$\text{velocidade} = k[A_2]^x [B_2]^y$$

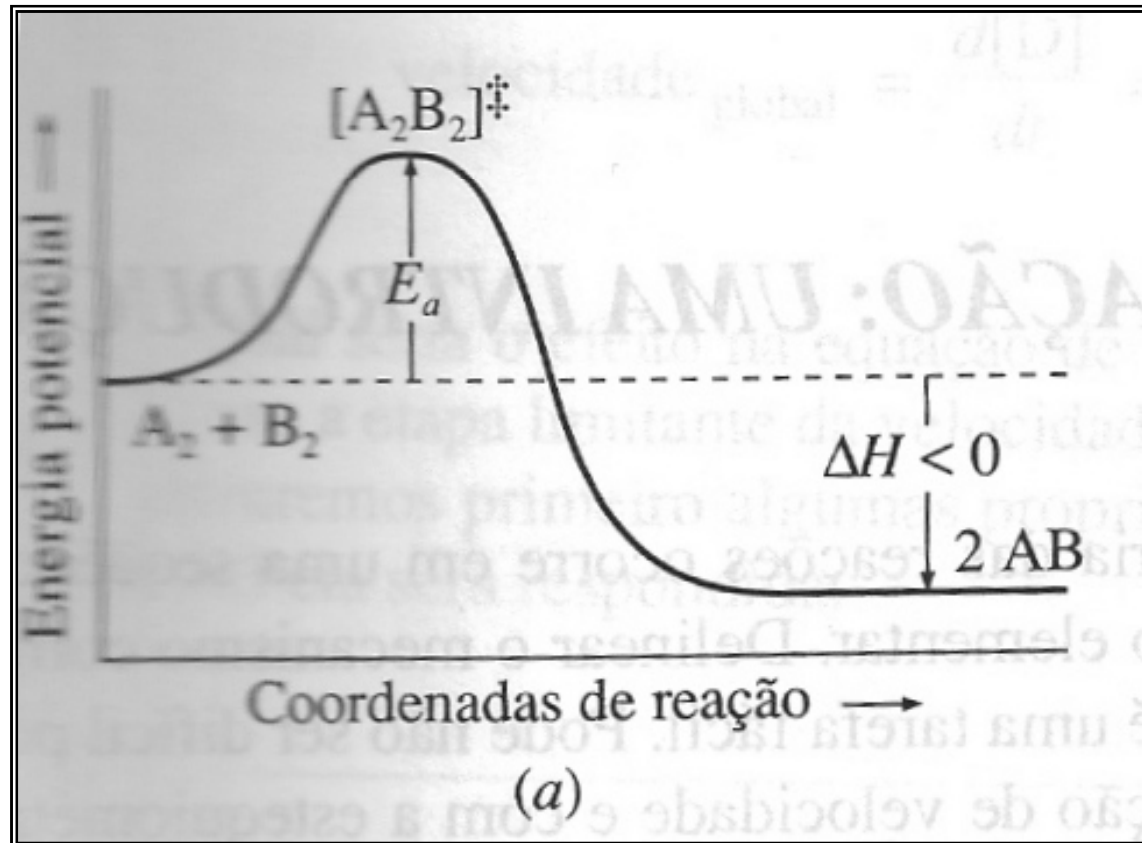
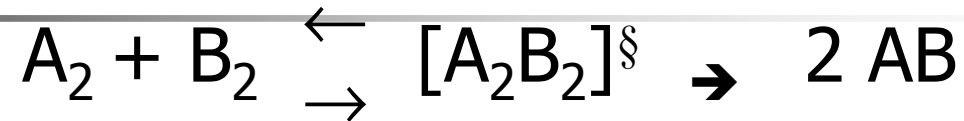
Na equação química:



Obs.: Para os processo elementares os expoentes das concentrações correspondem aos coeficientes da equação balanceada.

Teoria do Estado de Transição

Na equação química:



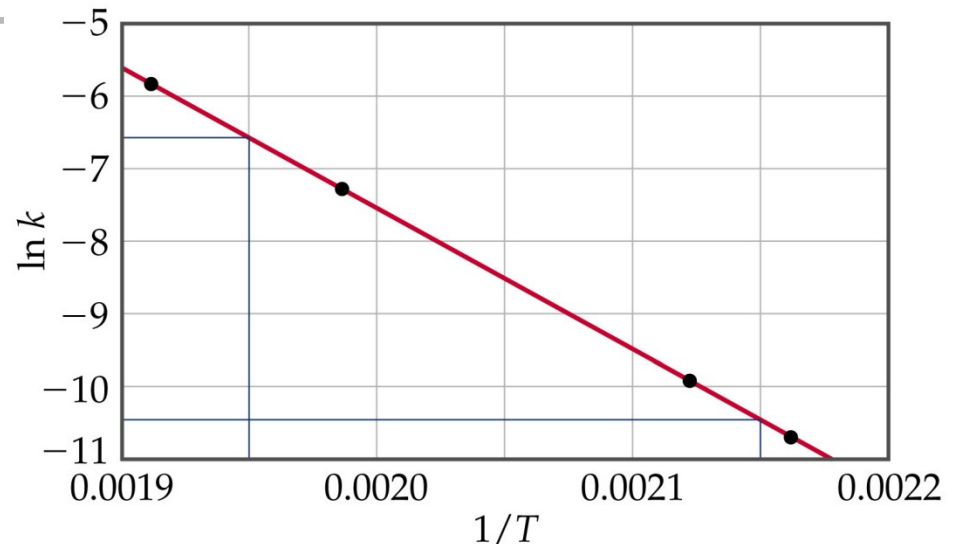
DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO: E_a

Rearranjando a Equação de Arrhenius, obtém-se:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \Leftrightarrow \ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

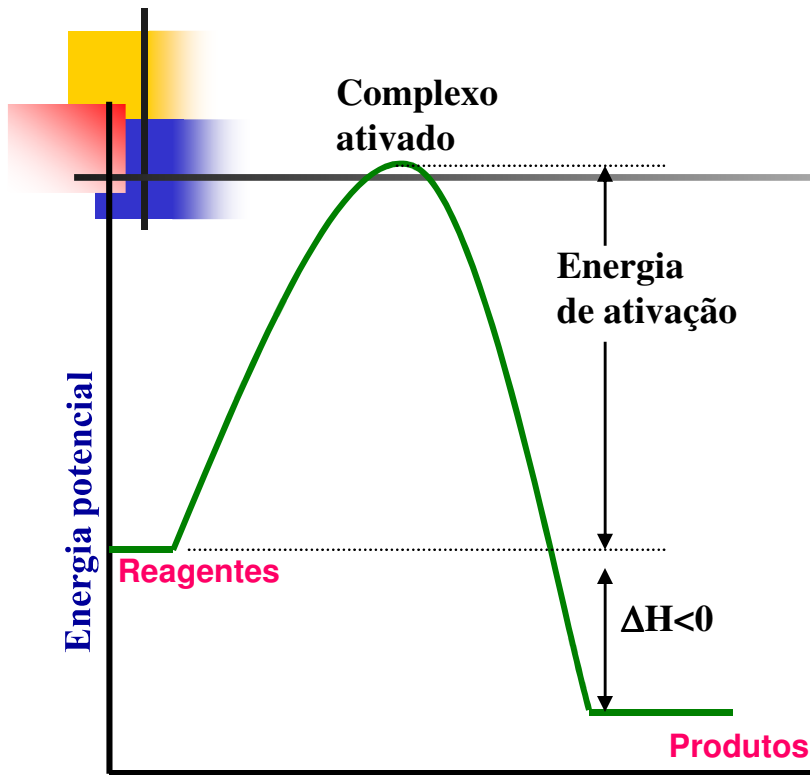
E_a (kJ/mol)

$R = 8,314 \text{ J/K.mol}$



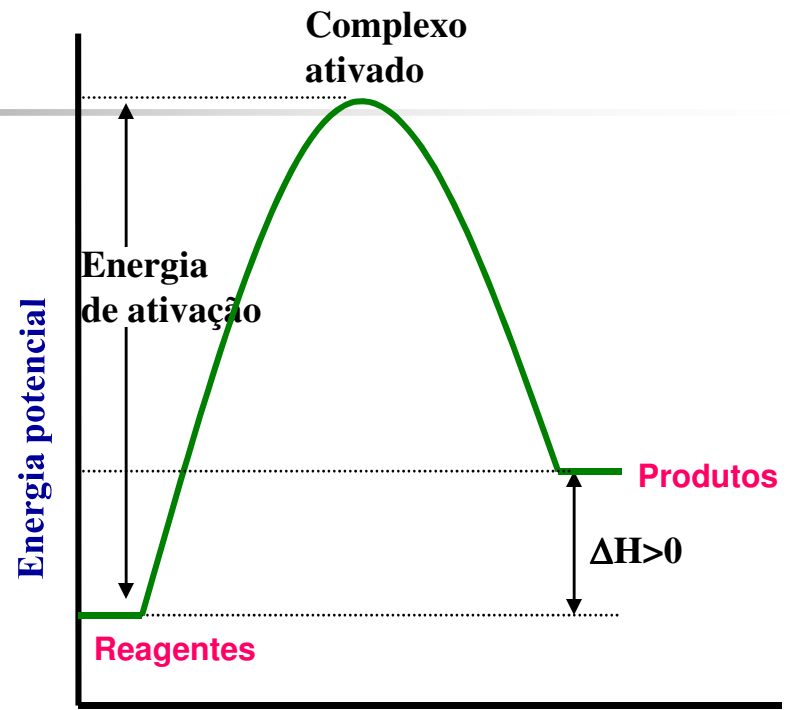
Para duas temperaturas, a relação entre as constantes de velocidade é:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



Transcurso da reação

Reação exotérmica



Transcurso da reação

Reação endotérmica



CATÁLISE

- : É o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria – o catalisador – aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo (IUPAC, 1976)

A definição de catalisador está baseada na idéia de velocidade de reação → domínio da cinética química

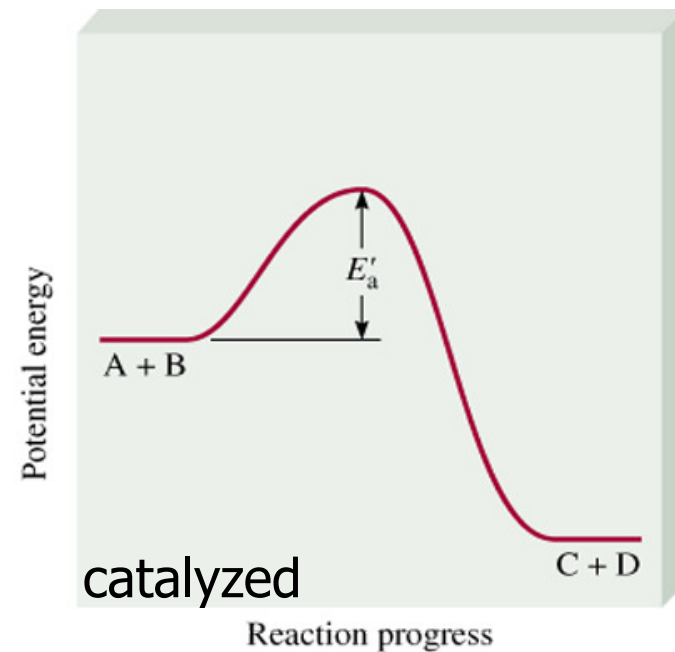
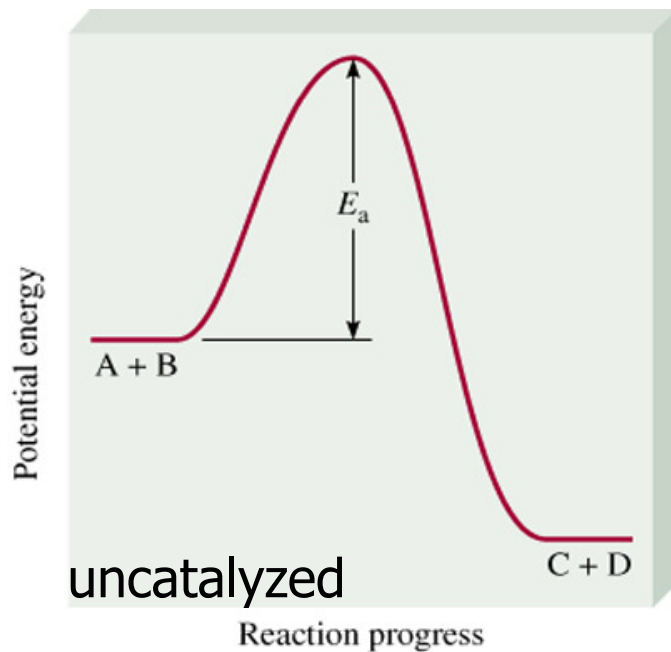
■ .

CATÁLISE

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química, sem ser consumida durante essa reação.

Um catalisador aumenta a velocidade de uma reação por diminuir a sua energia de ativação.

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad E_a \downarrow \quad k \uparrow$$



Velocidade_{reação catalisada} > Velocidade_{reação não catalisada}

CATÁLISE

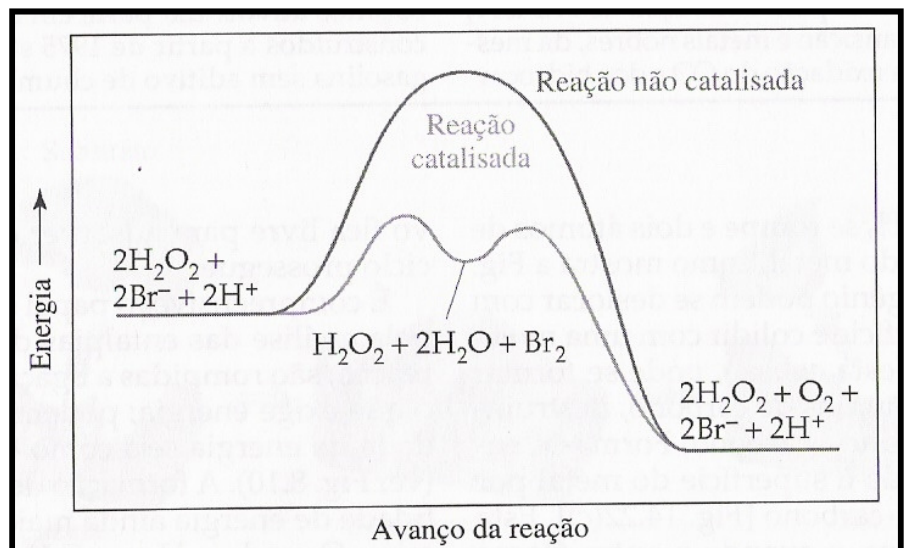
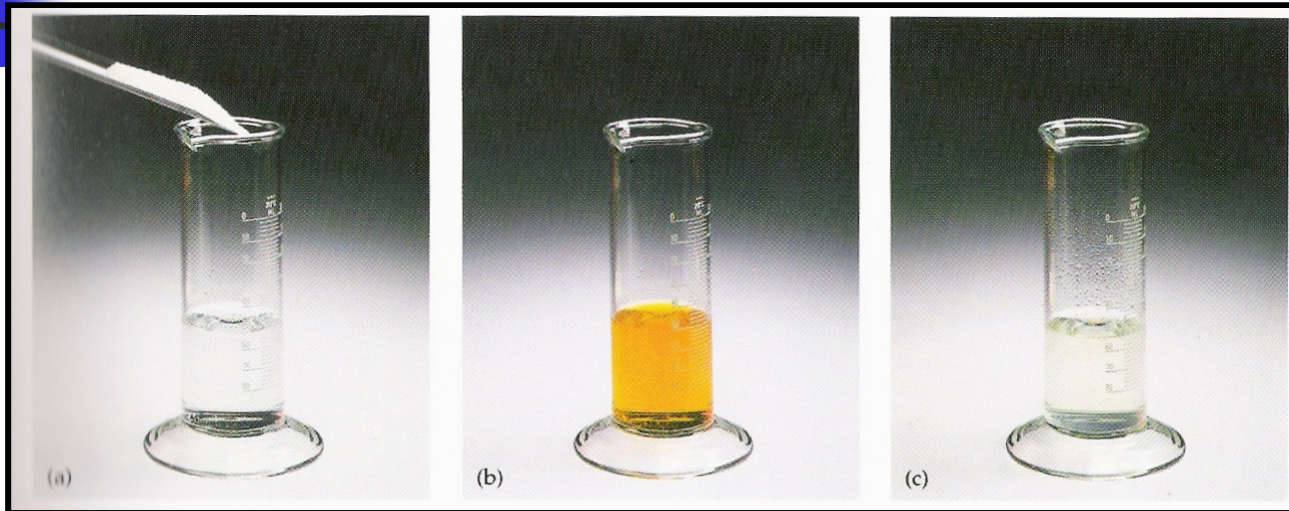
- Existem dois tipos de catalisadores: Homogêneos e heterogêneos.

Catálise homogênea: o catalisador encontra-se na mesma fase dos reagentes e produtos

Catálise heterogênea: o catalisador encontra-se numa fase diferente dos reagentes e produtos

Catálise Homogênea

Exemplo: decomposição da H_2O_2
catalizador: Br^- (NaBr)



CATÁLISE HETEROGÊNEA

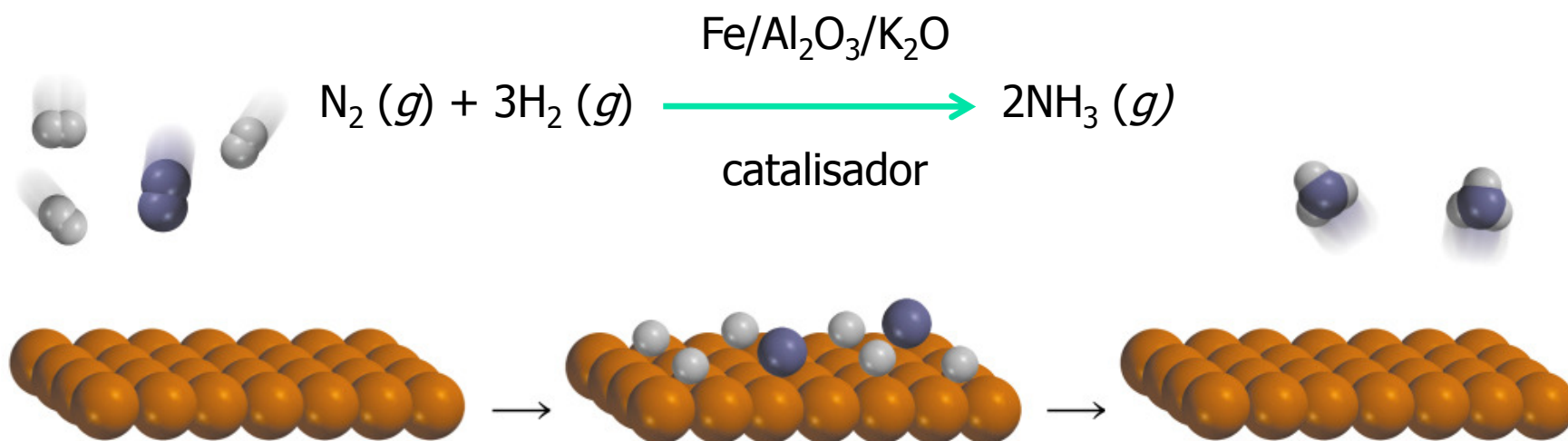
Exemplo: Processo Haber (produz NH_3)
(Haber recebeu o Prêmio Nobel em 1919).

Um dos mais importantes processos industriais → matéria-prima para indústria de fertilizantes (nitratos) → dezenas de milhões de toneladas são produzidas anualmente (alimentação e explosivos).

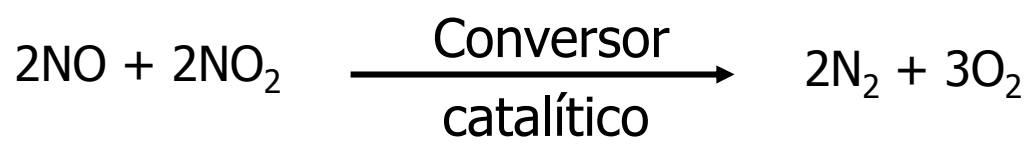
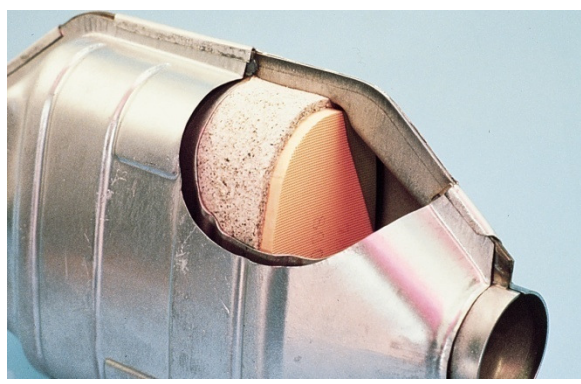
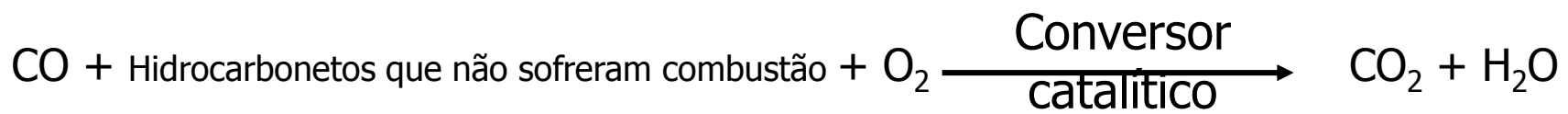
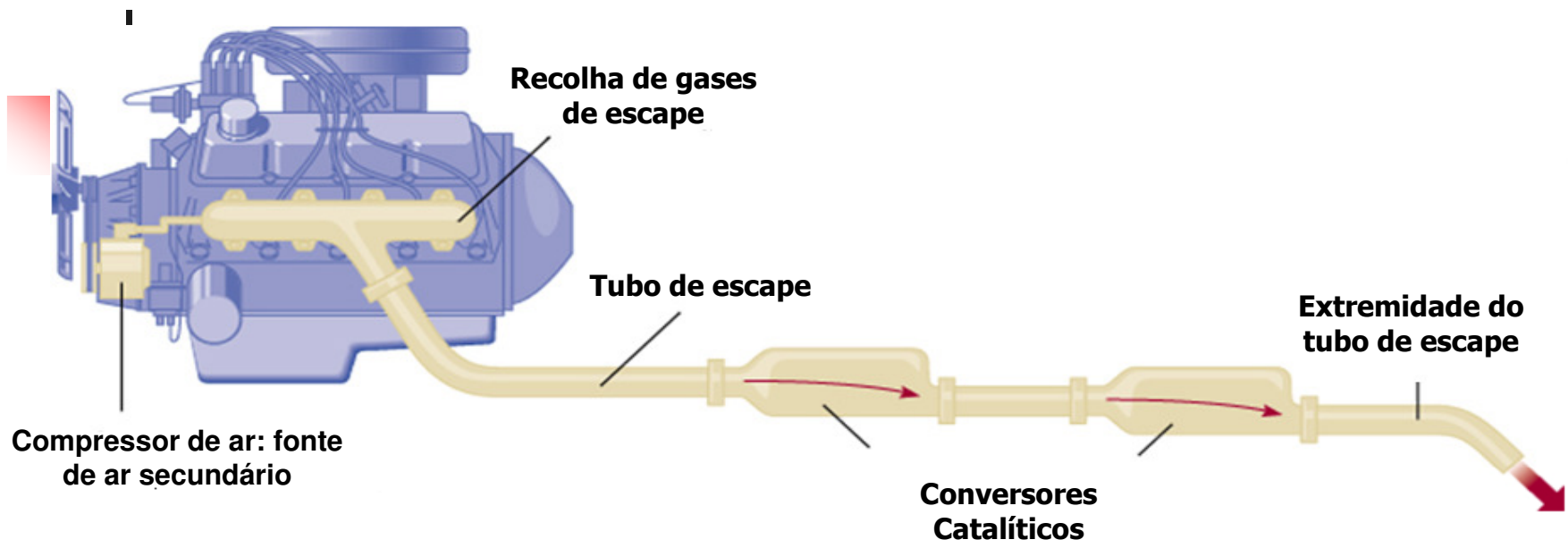
Haber: Nobel pela invenção do processo catalítico;

Bosch: Nobel pela tecnologia a altas pressões

A síntese de Haber da amônia



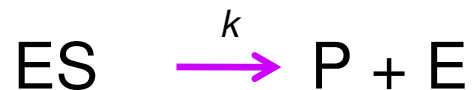
Conversores Catalíticos



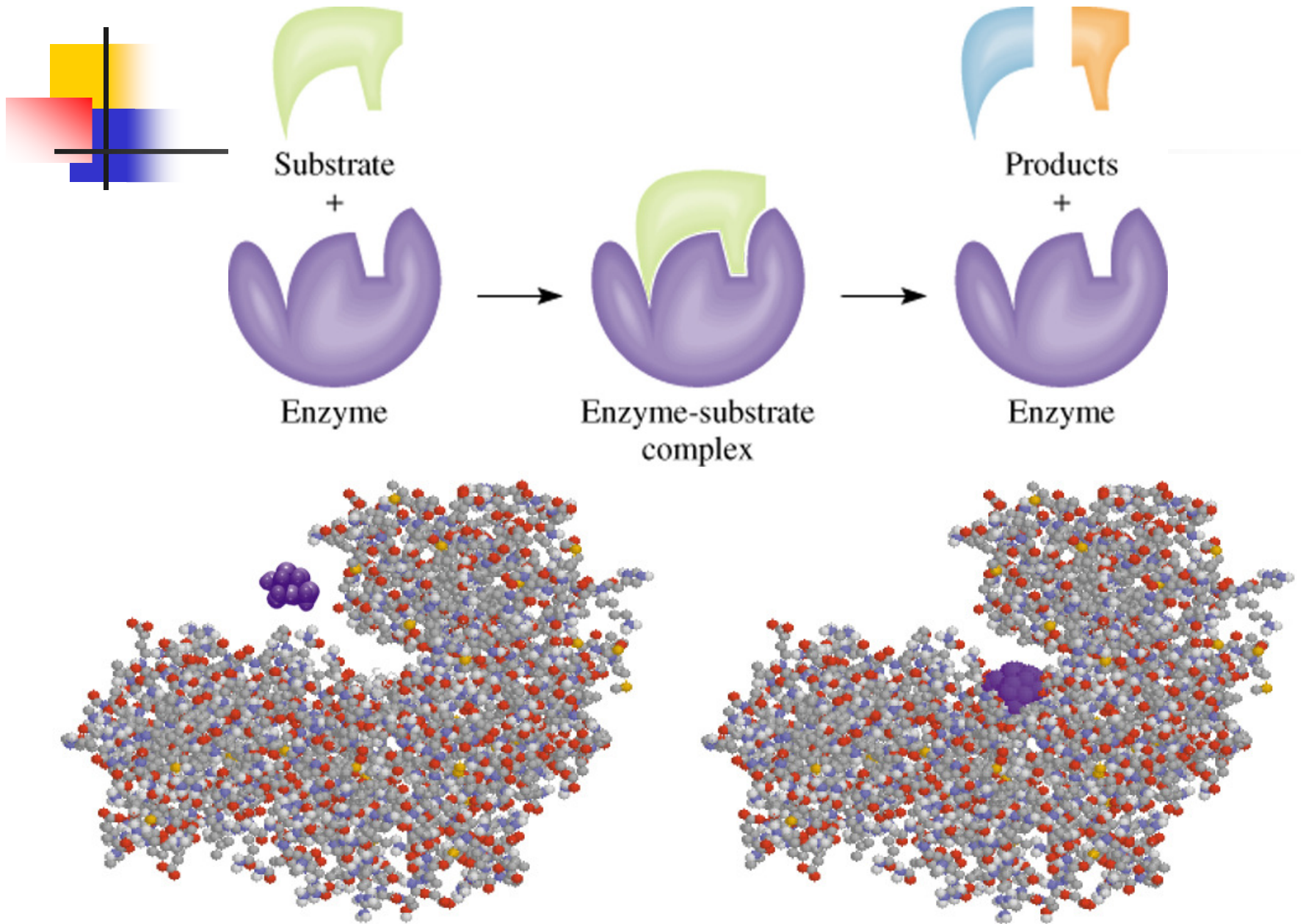


CATÁLISE ENZIMÁTICA

- As enzimas são catalisadores biológicos.
- As enzimas atuam apenas sobre moléculas específicas, chamadas substratos (ou seja, reagentes), deixando inalterado o resto do sistema.
- Uma enzima é tipicamente uma proteína de dimensões elevadas que contém um ou mais centros ativos. É nesses centros que ocorrem as interações com as moléculas de substrato. Estes centros ativos têm estruturas compatíveis apenas com certas moléculas com uma relação topológica semelhante à que existe entre uma chave e a respectiva fechadura.

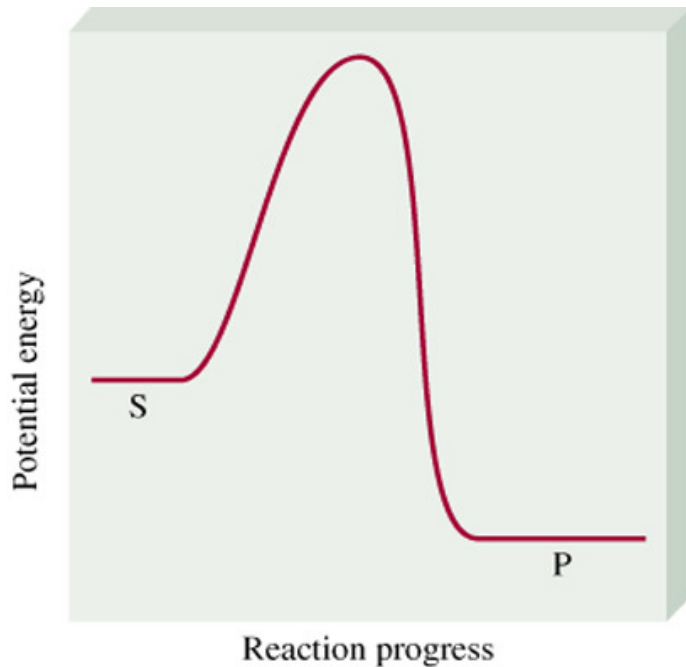


CATÁLISE ENZIMÁTICA

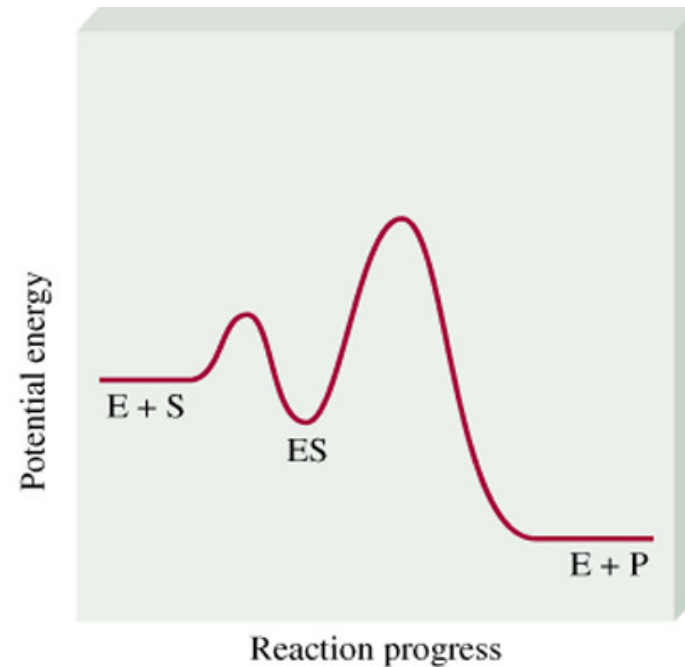


EFEITO DE UM CATALISADOR ENZIMÁTICO NUMA REAÇÃO QUÍMICA

Reação não catalisada



Reação catalisada por uma enzima



A reação catalisada ocorre num mecanismo em duas etapas. A segunda etapa ($ES \rightarrow E + P$) é a etapa que controla a velocidade da reação.