

# Cinética Química

Definição: A cinética química é o estudo do comportamento temporal das reações químicas ou seja o estudo da velocidade (taxas) na qual as reações químicas ocorrem.

OBJETIVO: Compreender as reações químicas em sua evolução macroscópica e microscópica ( reações químicas no nível molecular)

Material baseado no Capítulo 14 do livro Química uma ciência central, 9ª Edição, Pearson, 2005.

## Fatores que afetam a velocidade de reações

- Existem quatro fatores importantes que afetam as velocidades das reações:
  - Estado físico dos reagentes,
  - As concentrações dos reagentes,
  - A temperatura na qual a reação ocorre
  - A presença de um catalisador.

## Velocidades de reações

Existem duas maneiras de medir a velocidade da reação  $A \rightarrow B$

- a velocidade na qual o produto é formado (a variação na concentração de B por unidade de tempo);
- a velocidade na qual o reagente é consumidos (a variação na concentração de A por unidade de tempo).

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

Obs: As velocidades são sempre positivas !!!  
(ver os gráficos no tempo)

## Velocidades de reações

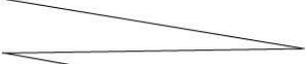
### Variação da concentração com o tempo

Considere a reação de hidrólise de um haleto de alquila  
(clorobutano)



## Velocidades de reações

TABELA 14.1 Dados de velocidade para a reação de  $C_4H_9Cl$  com água

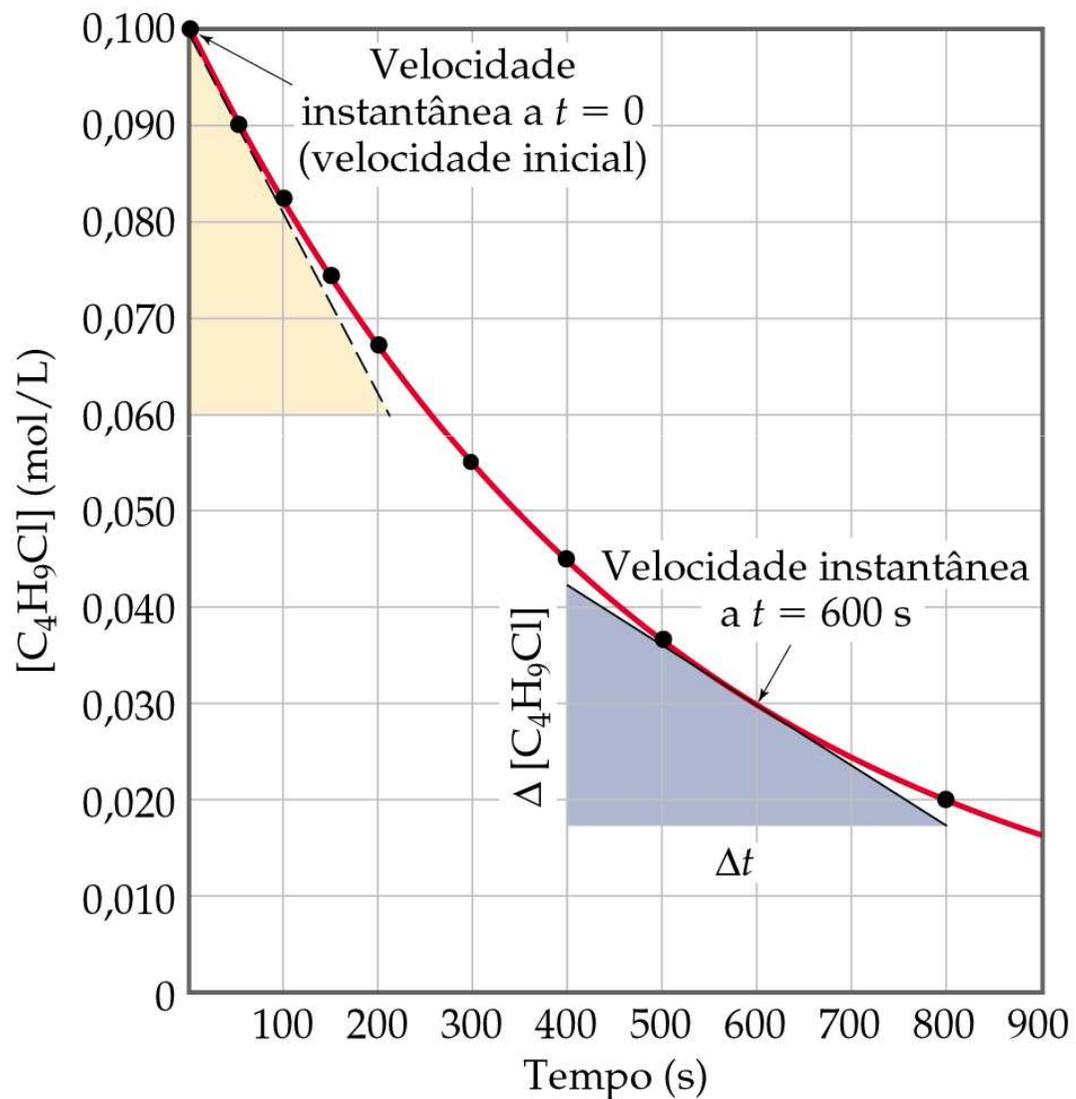
Tempo, $t$ (s)	$[C_4H_9Cl]$ (mol/L)		Velocidade média (mol L/s)
0,0	0,1000		
50,0	0,0905		$1,9 \times 10^{-4}$
100,0	0,0820		$1,7 \times 10^{-4}$
150,0	0,0741		$1,6 \times 10^{-4}$
200,0	0,0671		$1,4 \times 10^{-4}$
300,0	0,0549		$1,22 \times 10^{-4}$
400,0	0,0448		$1,01 \times 10^{-4}$
500,0	0,0368		$0,80 \times 10^{-4}$
800,0	0,0200		$0,560 \times 10^{-4}$
10.000	0		

## Velocidades de reações

### Variação da concentração com o tempo

- Podemos calcular a velocidade média em termos do desaparecimento do  $C_4H_9Cl$ .
- A unidade para a velocidade média é mol/L s.
- A velocidade média diminui com o tempo.
- Representamos graficamente  $[C_4H_9Cl]$  *versus* tempo.
- A velocidade a qualquer instante de tempo (taxa) é a tangente curva.
- A velocidade instantânea é diferente da velocidade média.

# Variação da concentração no tempo e valores de velocidade de reação



## Velocidade de reação e a estequiometria

- Para a reação



sabemos que

$$\text{Velocidade} = -\frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]}{\Delta t}$$

---

- Em geral, para



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

## Velocidade de reação:Fatores

Em geral, as velocidades aumentam à medida que as concentrações aumentam



TABELA 14.2 Dados de velocidade para a reação dos íons amônio e nitrito em água a 25 °C

Número do experimento	Concentração inicial de $\text{NH}_4^+$ (mol/L)	Concentração inicial de $\text{NO}_2^-$ (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	$43,3 \times 10^{-7}$

## Relação entre concentração e velocidade de reação: Leis de velocidade

- Para a reação



observamos que:

- à medida que a  $[\text{NH}_4^+]$  duplica com a  $[\text{NO}_2^-]$  constante, a velocidade dobra,
  - à medida que a  $[\text{NO}_2^-]$  duplica com a  $[\text{NH}_4^+]$  constante, a velocidade dobra,
  - concluimos que a velocidade  $\propto [\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$ .
- A constante  $k$  é a constante de velocidade.

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

# Concentração e velocidade

## Expoentes na lei de velocidade

Para uma reação geral com a lei da velocidade

$$\text{Velocidade} = k[\text{reagente 1}]^m[\text{reagente 2}]^n.$$

A reação é de ordem ***m*** no reagente 1 e ***n*** no reagente 2. A ordem global de reação é  $m + n + \dots$

Uma reação pode ser de ordem zero se  $m, n, \dots$  são zero, ordem 1, ordem 2 ou também fracionária.

Os expoentes (ordens) são determinados experimentalmente.

Eles não estão simplesmente relacionados com a estequiometria.

## Uso das velocidades iniciais para determinar as leis de velocidade

- Uma reação é de ordem zero em um reagente se a variação da concentração daquele reagente não produz nenhum efeito.
- Uma reação é de primeira ordem se, ao dobrarmos a concentração, a velocidade dobrar.
- Uma reação é de ordem  $n$  se, ao dobrarmos a concentração, a velocidade aumentar de  $2^n$ .
- Observe que a constante de velocidade não depende da concentração.

# Variação da concentração com o tempo

## Reações de primeira ordem

- Objetivo: converter a lei de velocidade em uma equação conveniente para fornecer as concentrações como uma função do tempo.
- Para uma reação de primeira ordem, a velocidade duplica à medida que a concentração de um reagente dobra.

# Variação da concentração com o tempo

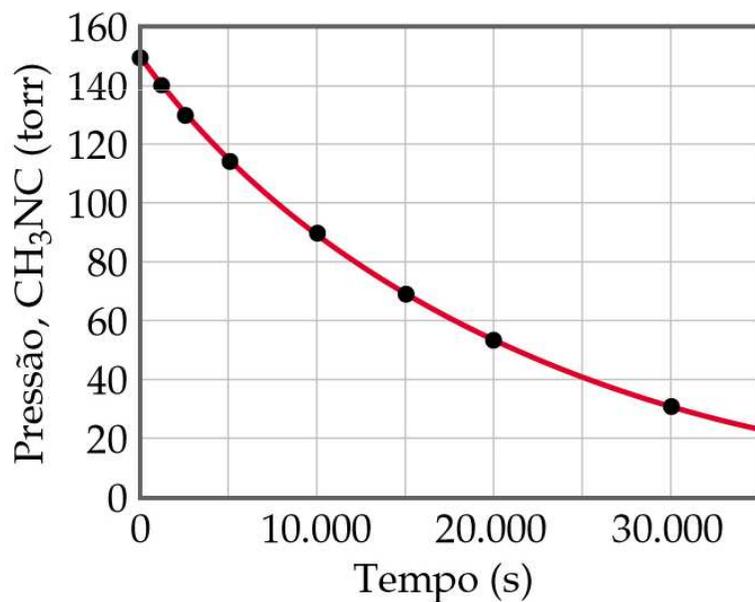
## Reações de primeira ordem

- Uma representação gráfica de  $\ln[A]_t$  versus  $t$  é uma linha reta com inclinação  $-k$  e intercepta em  $\ln[A]_0$ .
- No caso acima utilizamos o logaritmo natural,  $\ln$ , que é o log na base  $e$ .

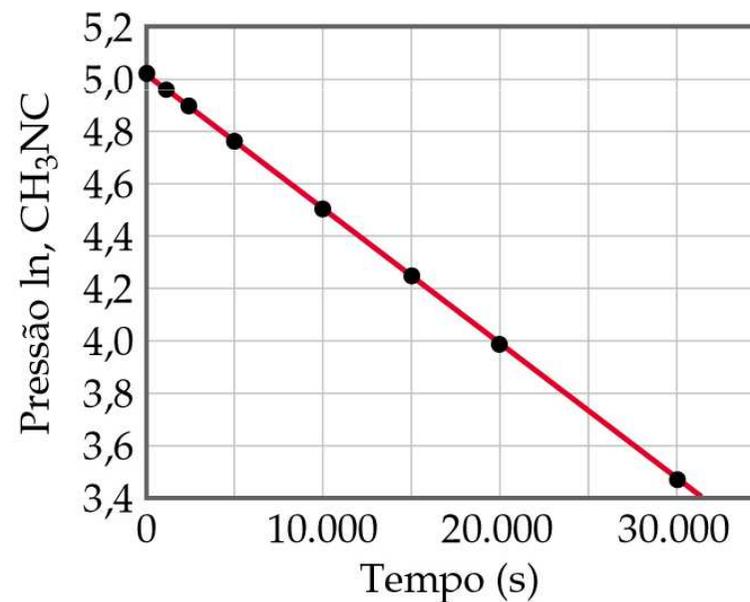
# Variação da concentração com o tempo

## Reações de primeira ordem

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



(a)



(b)

# Variação da concentração com o tempo

## Reações de segunda ordem

- Para uma reação de segunda ordem com apenas um reagente

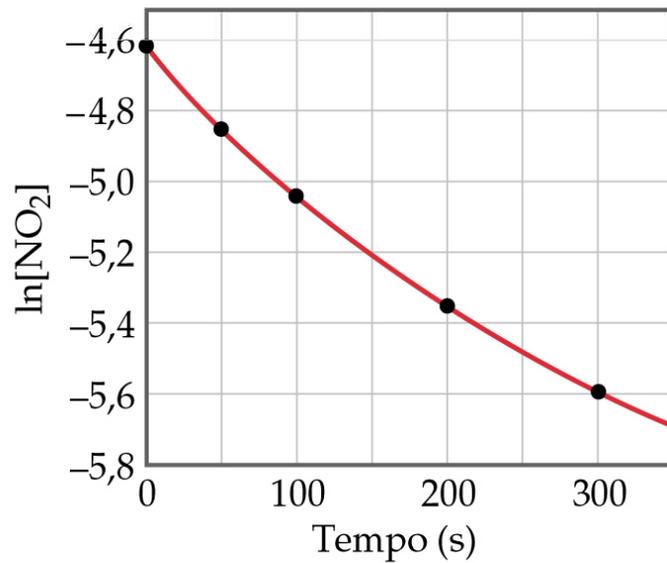
$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

- Um gráfico de  $1/[A]_t$  versus  $t$  é uma linha reta com inclinação  $k$  e intercepta  $1/[A]_0$
- Para uma reação de segunda ordem, um gráfico de  $\ln[A]_t$  versus  $t$  não é linear.

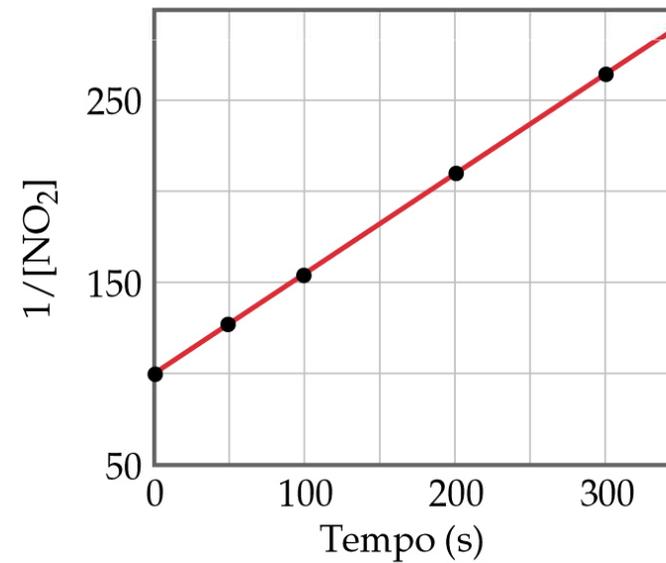
# Variação da concentração com o tempo

## Reações de segunda ordem

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



(a)



(b)

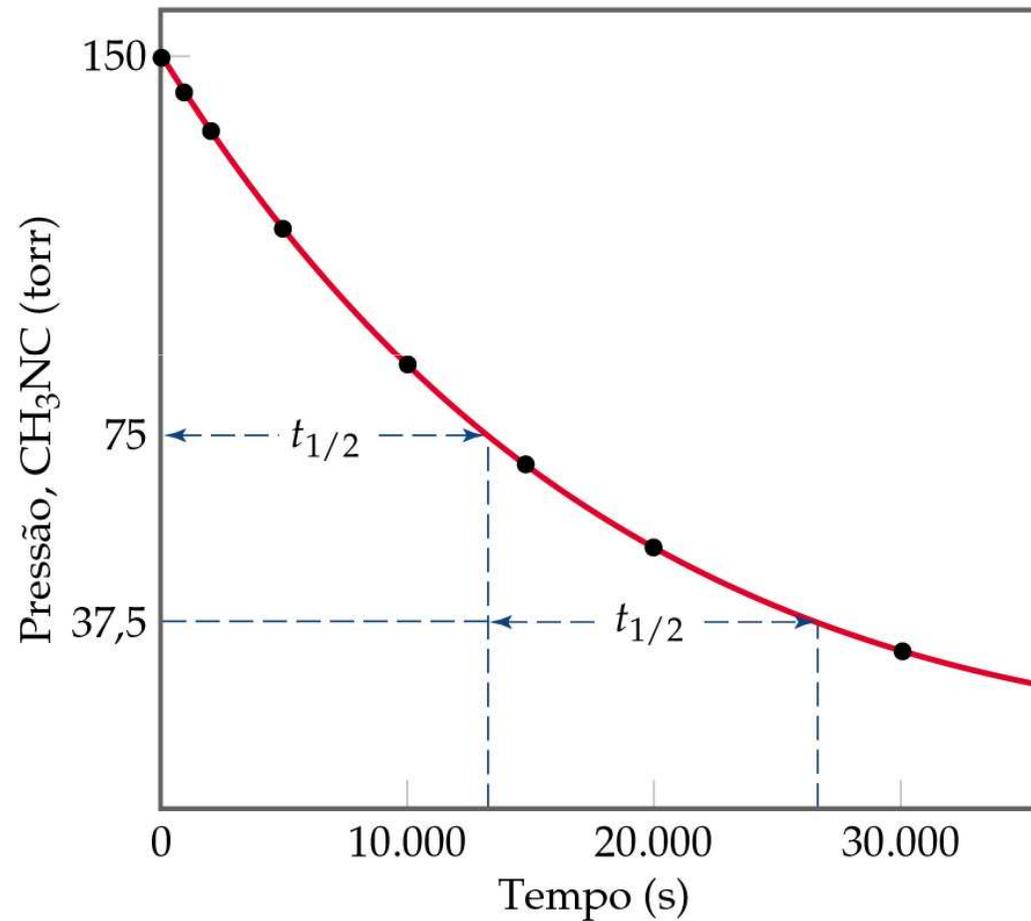
# Variação da concentração com o tempo

## Meia-vida

- Meia-vida é o tempo que a concentração de um reagente leva para diminuir para a metade do seu valor inicial.
- Para um processo de primeira ordem,  $t_{1/2}$  é o tempo gasto para  $[A]_0$  alcançar  $\frac{1}{2}[A]_0$ .
- Matematicamente,

$$t_{1/2} = -\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}{k} = \frac{0.693}{k}$$

# Varição da concentração com o tempo



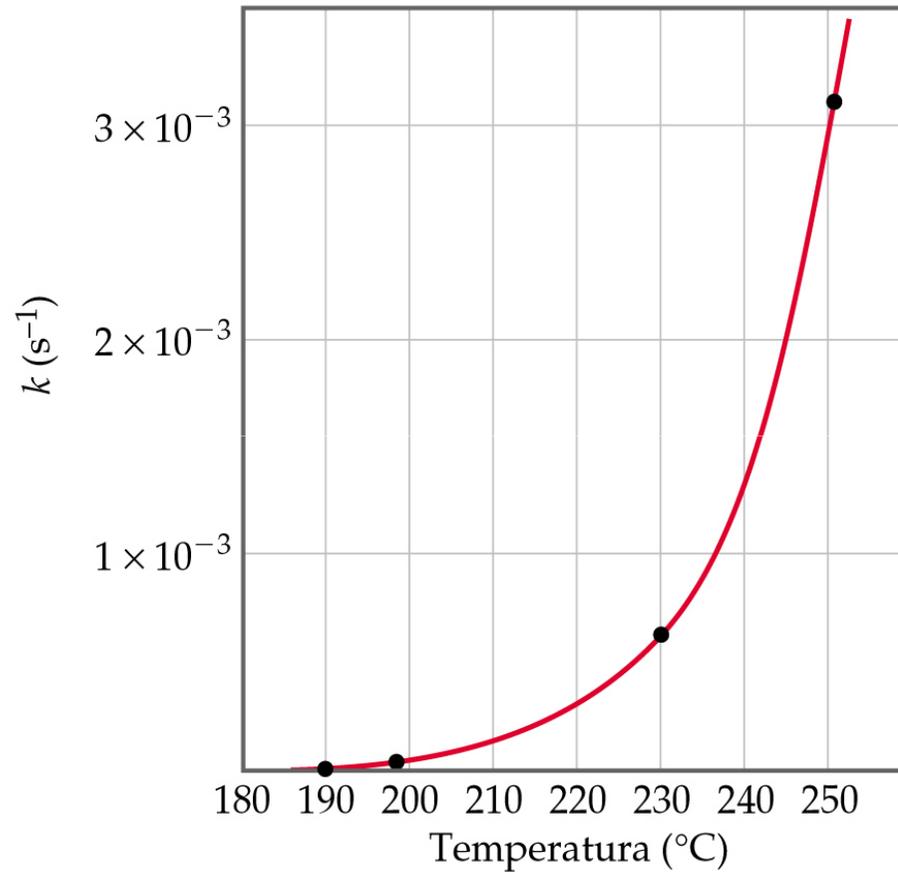
# Variação da concentração com o tempo

## Meia-vida

- Para uma reação de segunda ordem, a meia-vida depende da concentração inicial:

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

# Temperatura e velocidade



# Temperatura e velocidade

## Modelo de colisão

- Quanto mais alta a temperatura, mais energia disponível para as moléculas e maior a velocidade.
- Complicação: nem todas as colisões levam aos produtos. Na realidade, somente uma pequena fração das colisões levam ao produto.

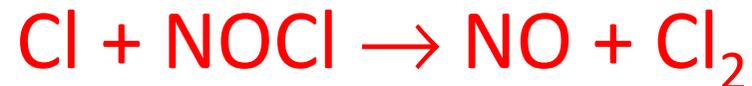
## Fator orientação

- Para que uma reação ocorra, as moléculas do reagente devem colidir com a orientação correta e com energia suficiente para formar os produtos.

# Temperatura e velocidade

## Fator orientação

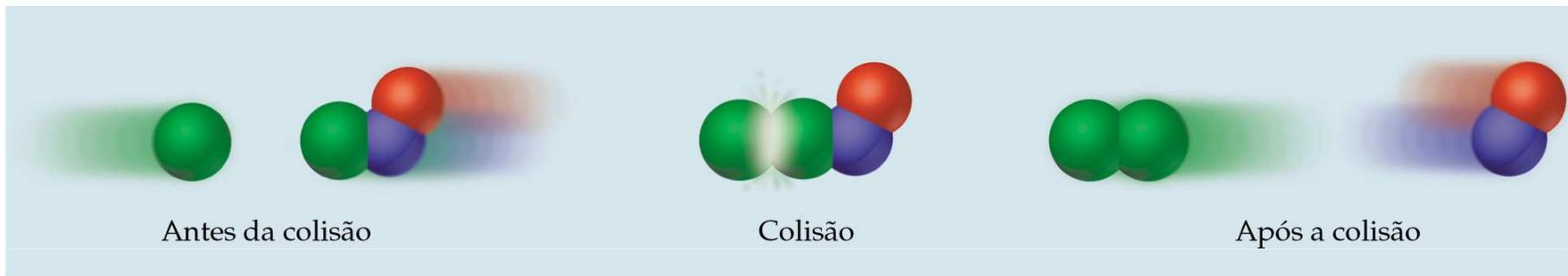
- Considere:



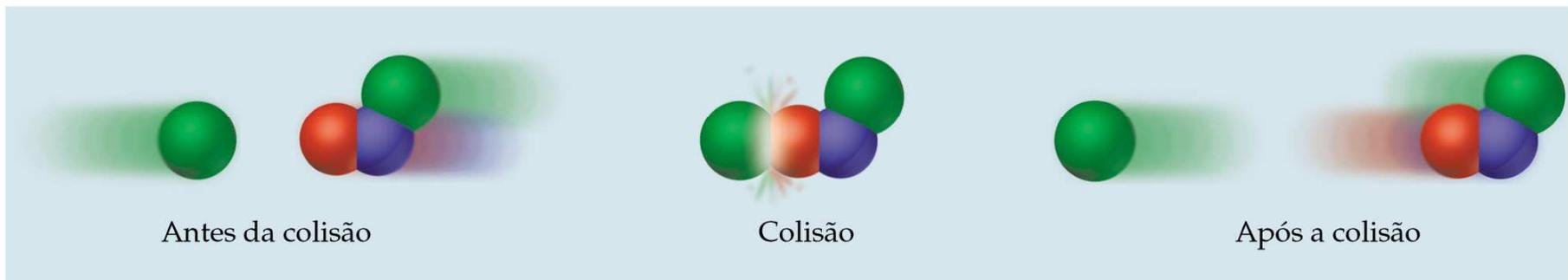
- Existem diversas maneiras possíveis para que os átomos de Cl e as moléculas de NOCl possam colidir;
  - Colisões efetivas
  - Colisões não efetivas

# Temperatura e velocidade

## Fator orientação



(a) Colisão eficiente



(b) Colisão ineficiente

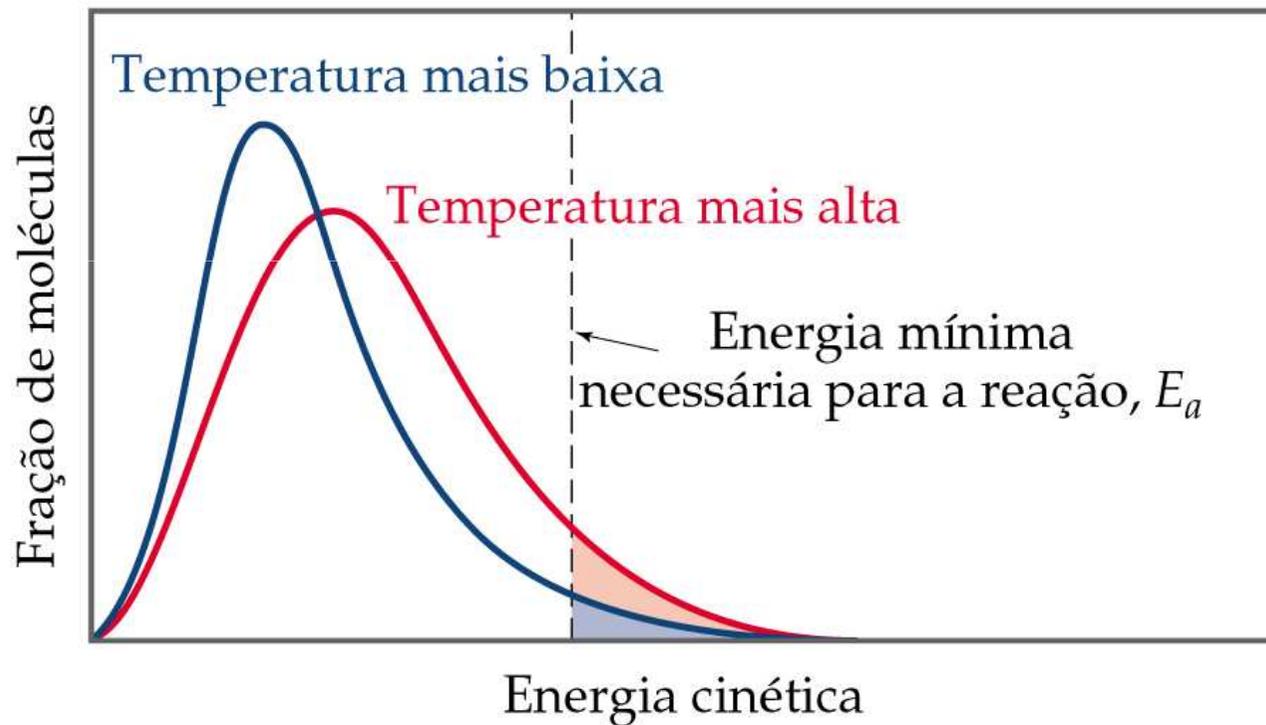
# Temperatura e velocidade

## Energia de ativação ( $E_a$ )

- Arrhenius: as moléculas devem possuir uma quantidade mínima de energia para uma reação efetiva. Por quê?
  - Para que formem produtos, as ligações químicas devem ser quebradas nos reagentes e formadas nos produtos.
  - A quebra de ligação requer energia.
- A energia de ativação  $E_a$  é a energia mínima necessária para proceder a reação química.

# Temperatura e velocidade

## Energia de ativação



# Temperatura e velocidade

## Equação de Arrhenius

- Arrhenius descobriu a maior parte dos dados de velocidade de reação que obedecem a equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

- $k$  é a constante de velocidade,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante dos gases (8,314 J/K mol) e  $T$  é a temperatura em K.
- $A$  é chamada de fator de frequência.
- $A$  é uma medida da probabilidade de uma colisão favorável.
- Tanto  $A$  como  $E_a$  são específicos para uma determinada reação.

## Determinando a energia de ativação

- Se tivermos muitos dados, podemos determinar  $E_a$  e  $A$  graficamente reformulando a equação de Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

- A partir da reação acima, um gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  terá uma inclinação de  $-E_a/R$  e interceptação de  $\ln A$ .

# Temperatura e velocidade

