

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).

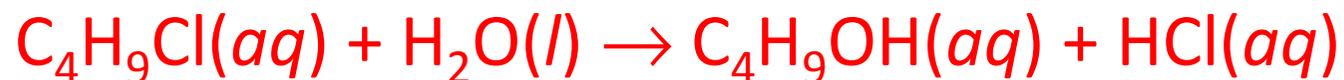
$$\text{Velocidade média em relação a A} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

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

Velocidades de reações

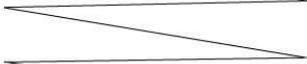
Variação da concentração com o tempo

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

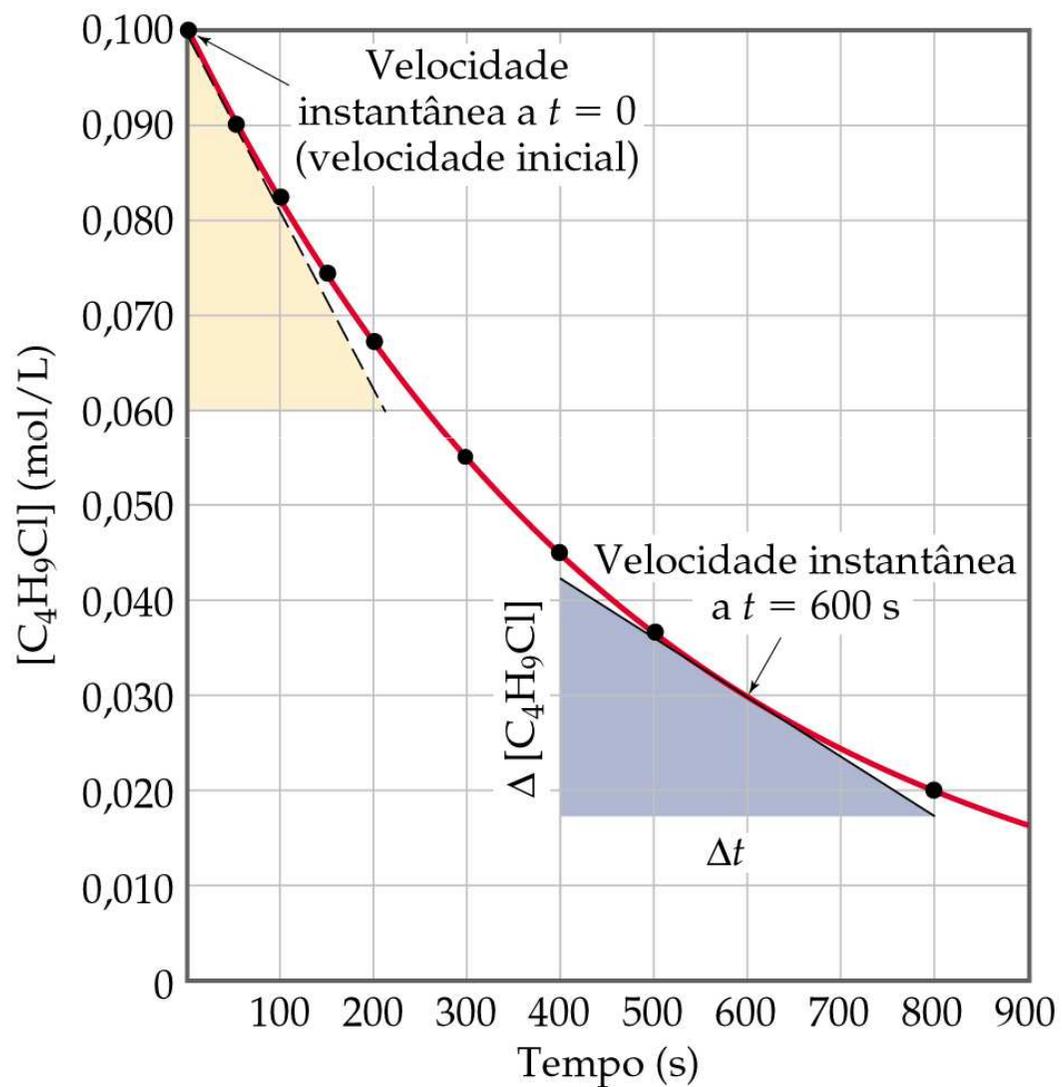
Tempo, t (s)	$[C_4H_9Cl]$ (mol/L)		Velocidade média (mol L/s)
0,0	0,1000		
50,0	0,0905		$1,9 \times 10^{-4}$
100,0	0,0820		$1,7 \times 10^{-4}$
150,0	0,0741		$1,6 \times 10^{-4}$
200,0	0,0671		$1,4 \times 10^{-4}$
300,0	0,0549		$1,22 \times 10^{-4}$
400,0	0,0448		$1,01 \times 10^{-4}$
500,0	0,0368		$0,80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



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

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 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	$43,3 \times 10^{-7}$

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,
 - concluímos 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

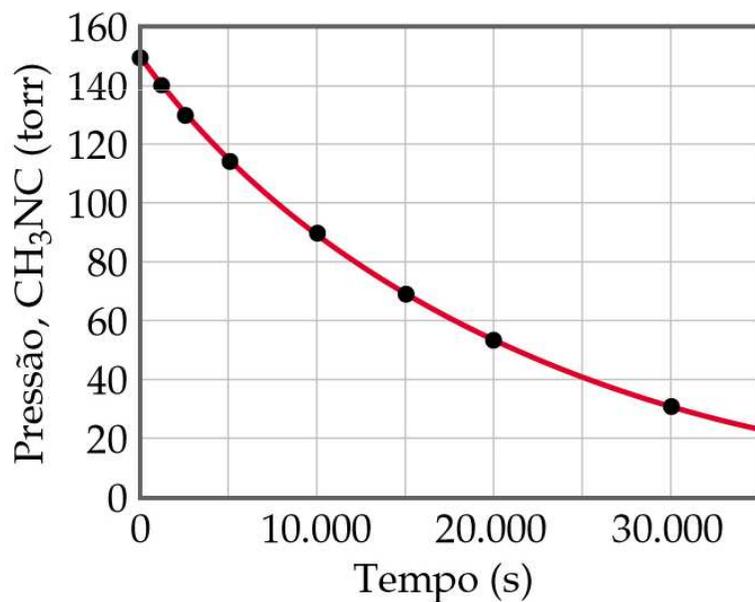
Reações de primeira ordem

- 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 .

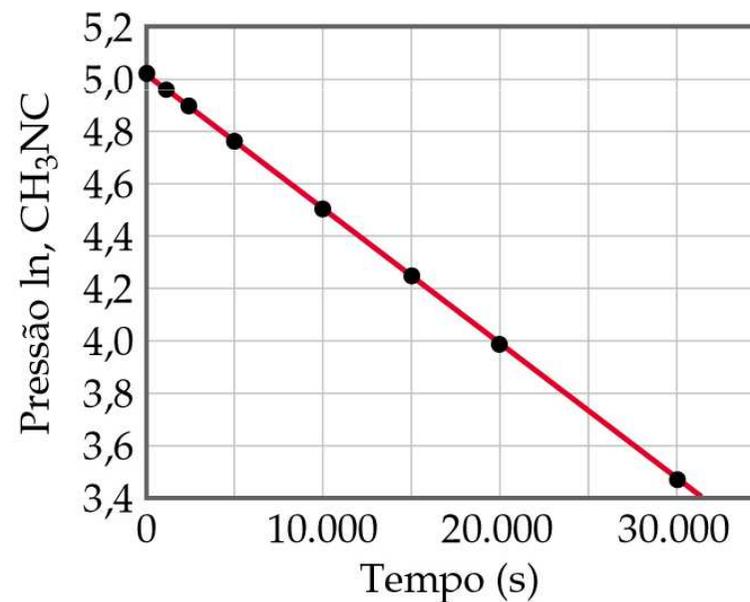
Variação da concentração com o tempo

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

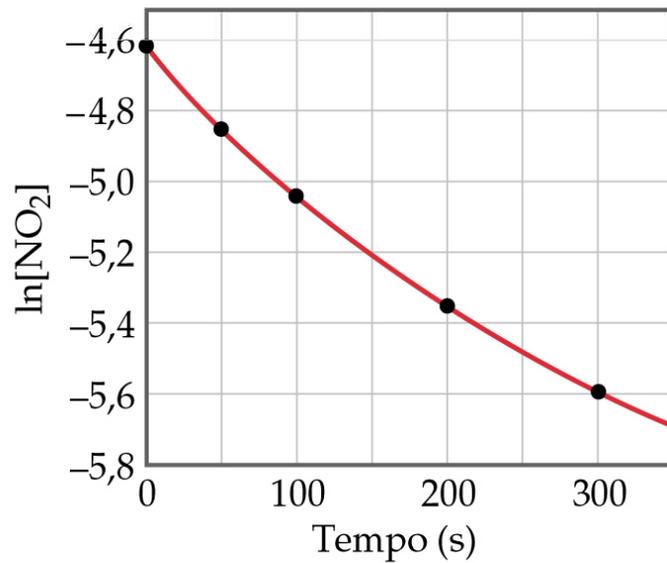
$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

- 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.

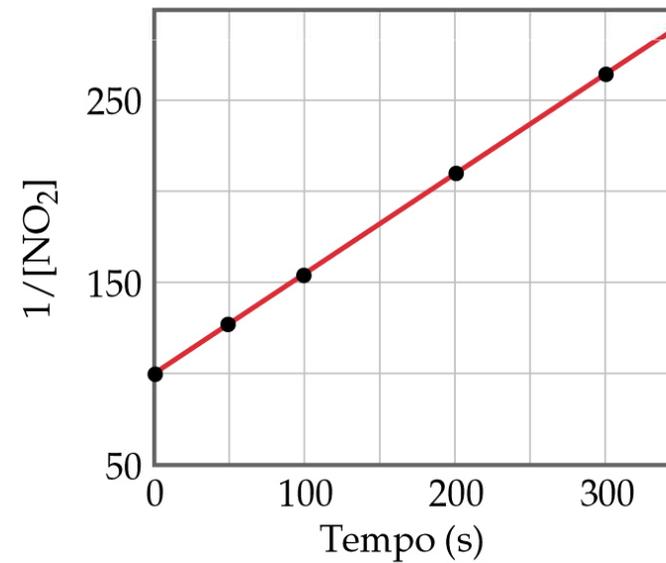
Variação da concentração com o tempo

Reações de segunda ordem

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



(a)



(b)

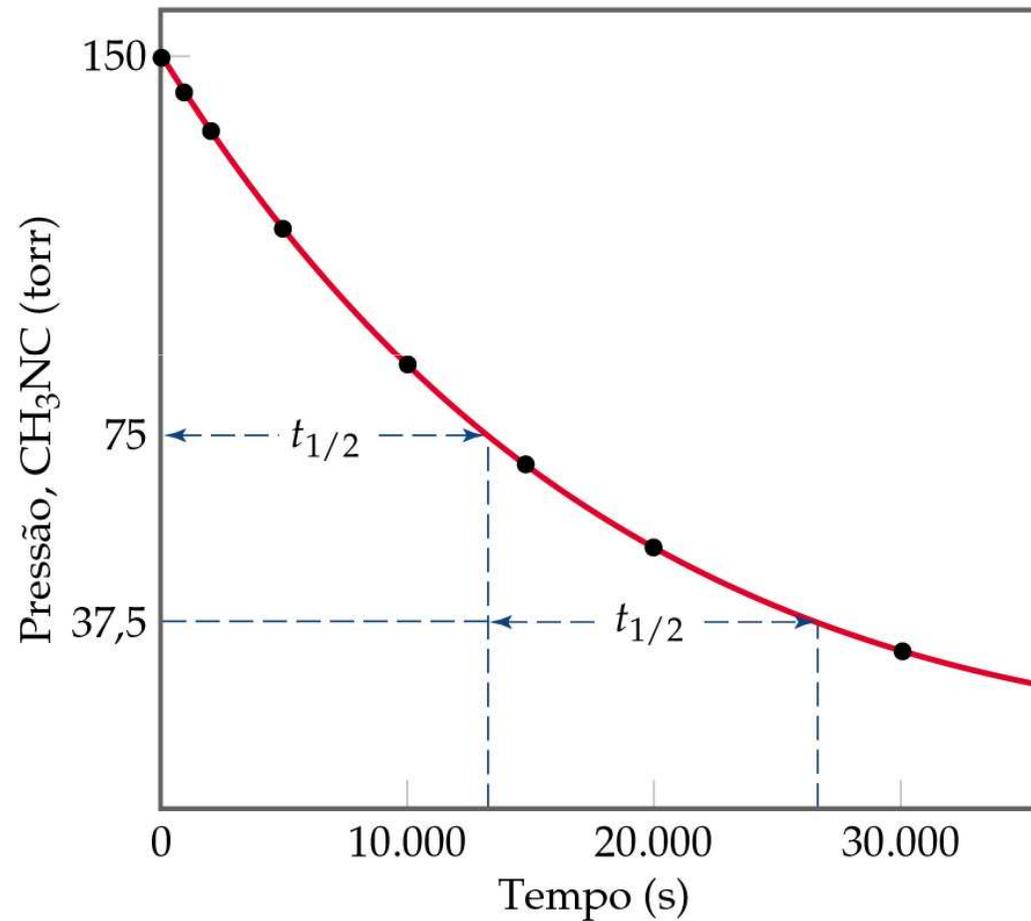
Variação da concentração com o tempo

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,

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

Variação da concentração com o tempo



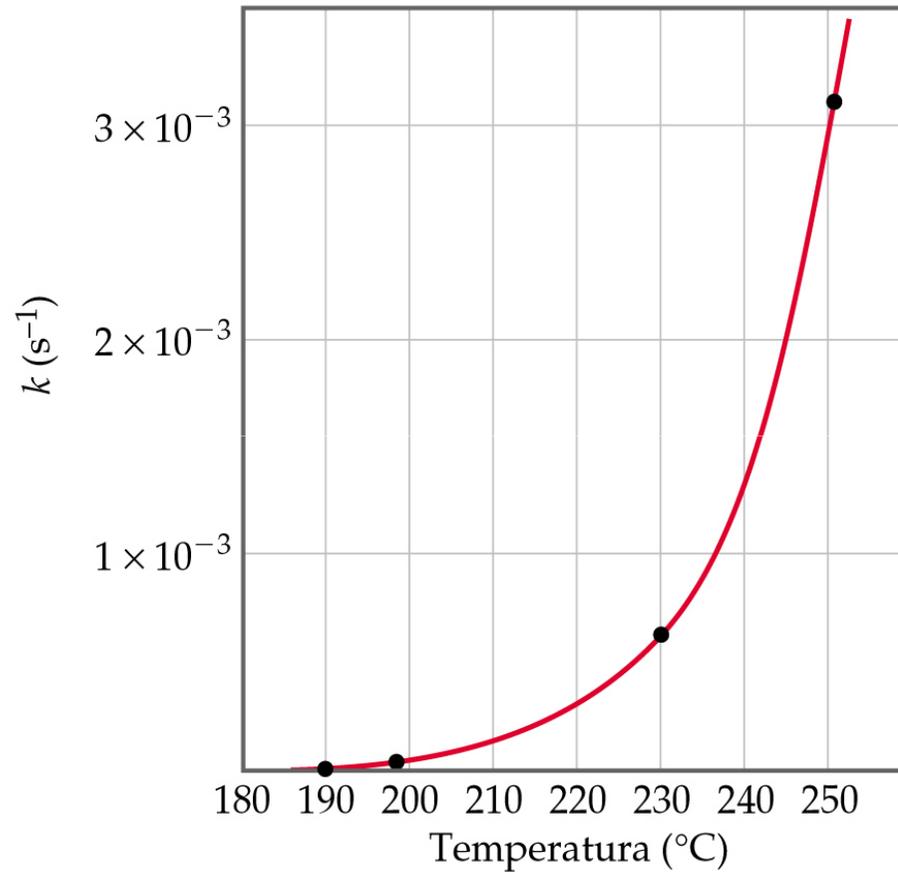
Variação da concentração com o tempo

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.

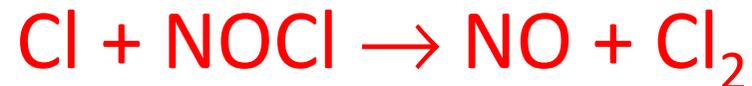
Fator orientação

- 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

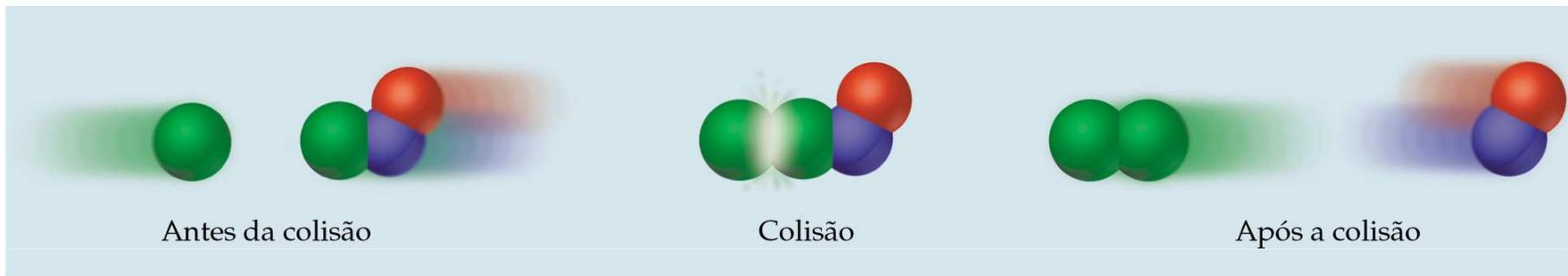
- Considere:



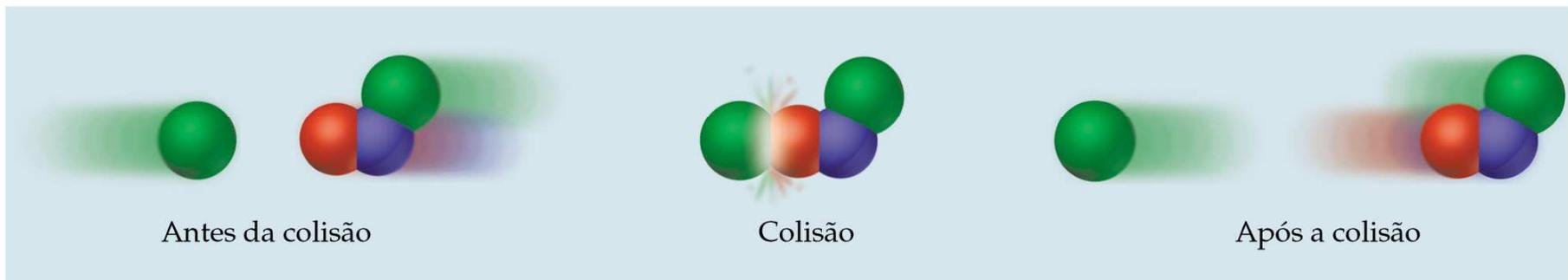
- Existem diversas maneiras possíveis para que os átomos de Cl e as moléculas de NOCl possam colidir;
 - Colisões efetivas
 - Colisões não efetivas

Temperatura e velocidade

Fator orientação



(a) Colisão eficiente



(b) Colisão ineficiente

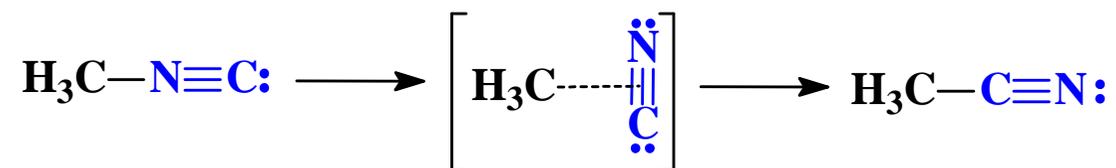
Temperatura e velocidade

Energia de ativação (E_a)

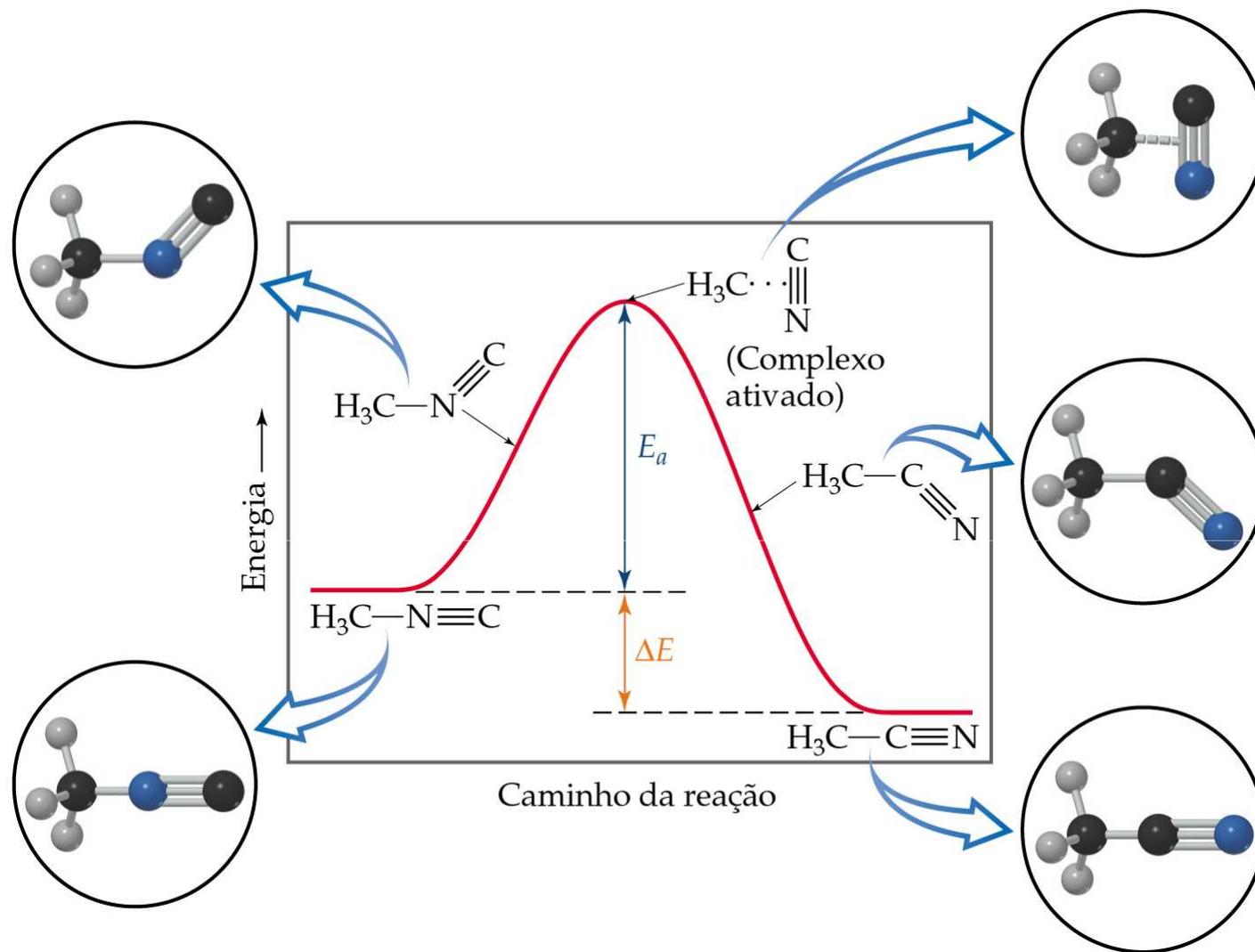
- Arrhenius: as moléculas devem possuir uma quantidade mínima de energia para uma reação efetiva. Por quê?
 - Para que formem produtos, as ligações químicas devem ser quebradas nos reagentes e formadas nos produtos.
 - A quebra de ligação requer energia.
- A energia de ativação E_a é a energia mínima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

Energia de ativação

- Considere o rearranjo da isonitrila de metila:



- Na $\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$, a ligação $\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ dobra-se até que a ligação $\text{C}-\text{N}$ se quebre e a parte $\text{N}\equiv\text{C}$ esteja perpendicular à parte H_3C . Esta estrutura é denominada complexo ativado ou estado de transição.
- A energia necessária para a dobra e a quebra acima é a energia de ativação, E_a .
- Uma vez que a ligação $\text{C}-\text{N}$ é quebrada, a parte $\text{N}\equiv\text{C}$ pode continuar a girar formando uma ligação $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$.



Temperatura e velocidade

Energia de ativação

- A variação de energia para a reação é a diferença na energia entre CH_3NC e CH_3CN .
- A energia de ativação é a diferença de energia entre os reagentes, CH_3NC e o estado de transição.
- A velocidade depende da E_a .
- Observe que se uma reação direta é exotérmica ($\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$), então a reação inversa é endotérmica ($\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{NC}$).

Temperatura e velocidade

Energia de ativação

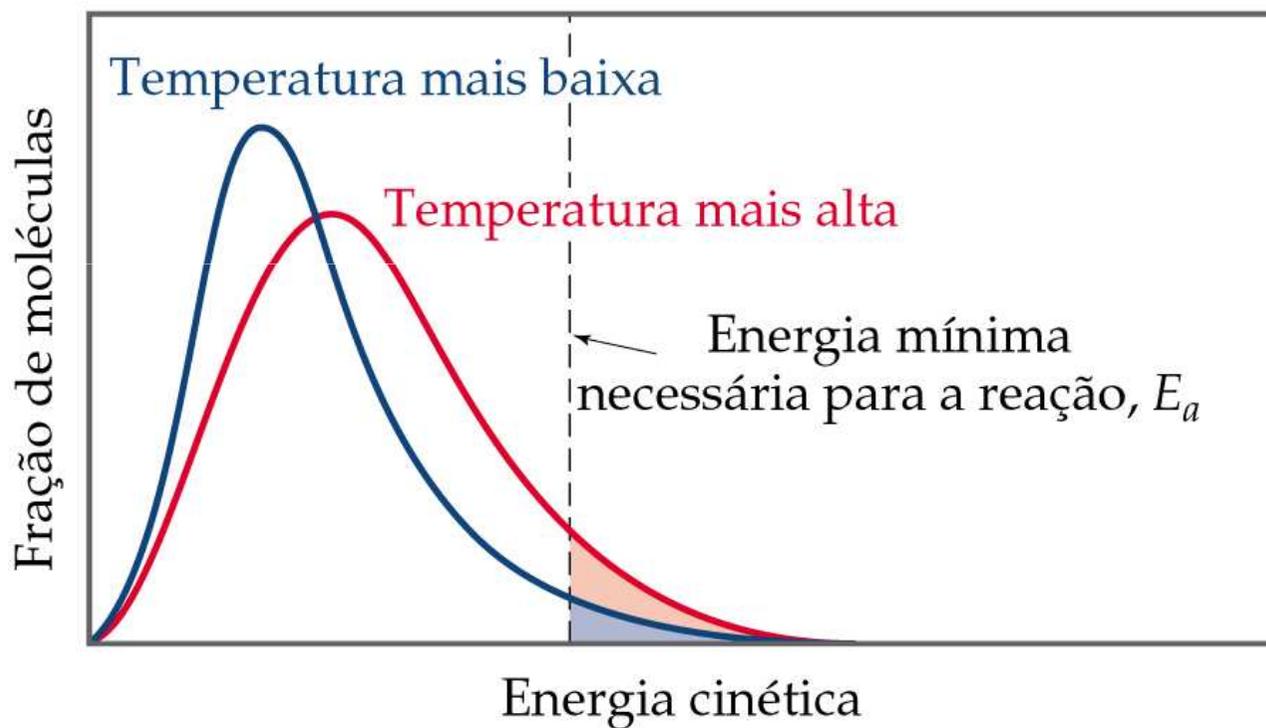
- Como uma molécula de isonitrila de metila ganha energia suficiente para superar a barreira de energia de ativação?
- A partir da teoria cinética molecular, sabemos que, à medida que a temperatura aumenta, a energia cinética total aumenta.
- Podemos mostrar que a fração de moléculas, f , com energia igual ou maior do que E_a é

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

onde R é a constante dos gases (8,314 J/mol K).

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.

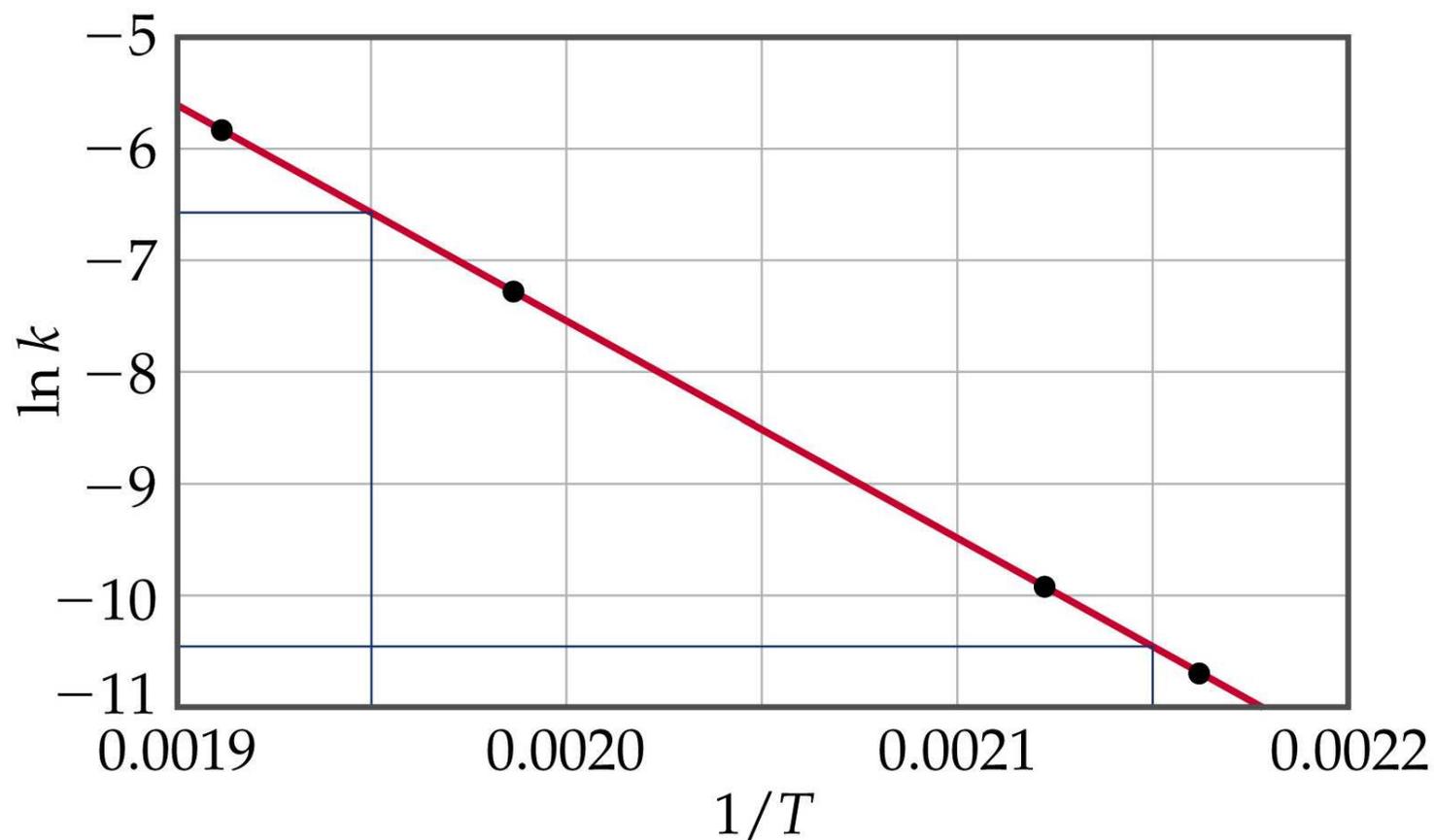
Determinando a energia de ativação

- 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



Mecanismos de reação

- A equação química balanceada fornece informações sobre o início e o fim da reação.
- O mecanismo de reação fornece a trajetória da reação.
- Os mecanismos fornecem um quadro bem detalhado de como as ligações são quebradas e formadas durante o curso de uma reação.

Etapas elementares

- Etapa elementar: qualquer processo que ocorra em uma única etapa.

Mecanismos de reação

Etapas elementares

- **Molecularidade:** é o número de moléculas presentes em uma etapa elementar.
 - **Unimolecular:** uma molécula na etapa elementar.
 - **Bimolecular:** duas moléculas na etapa elementar
 - **Termolecular:** três moléculas na etapa elementar.
- Não é comum vermos processos termoleculares (estatisticamente improvável).

Mecanismos de reação

Leis de velocidade para etapas elementares

TABELA 14.3 Etapas elementares e suas leis de velocidade

Molecularidade	Etapas elementares	Lei de velocidade
<i>Unimolecular</i>	$A \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]$
<i>Bimolecular</i>	$A + A \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]^2$
<i>Bimolecular</i>	$A + B \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A][B]$
<i>Termolecular</i>	$A + A + A \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]^3$
<i>Termolecular</i>	$A + A + B \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]^2[B]$
<i>Termolecular</i>	$A + B + C \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A][B][C]$

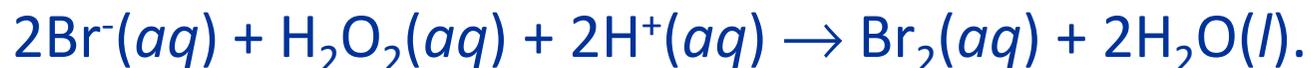
Catálise

Catálise homogênea

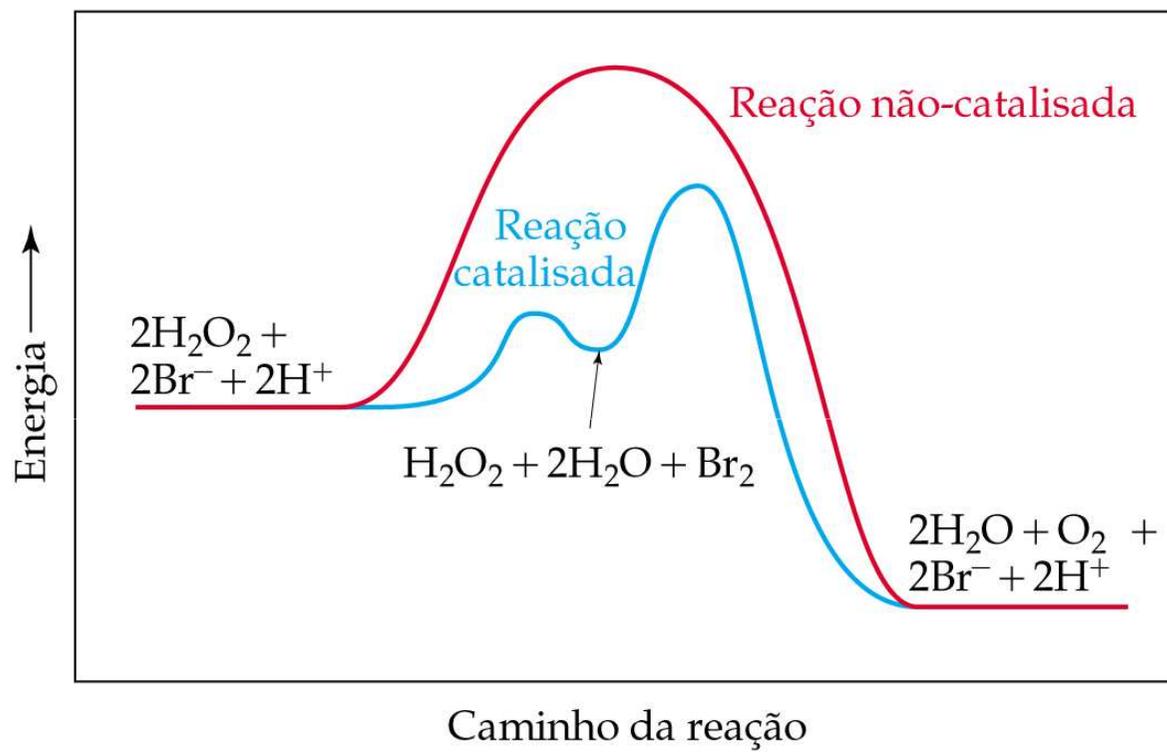
- O peróxido de hidrogênio decompõe-se lentamente:



- Na presença do íon de bromo, a decomposição ocorre rapidamente:



Obs: O Br^- é um catalisador porque ele é recuperado no final do ciclo da reação.



Catálise

Catálise heterogênea

O catalisador e os reagentes/produtos encontram-se em fases diferentes;
Acontece em lugares ativos da superfície do catalisador;

- Exemplo típico: a maioria dos catalisadores industriais são heterogêneos; catalisador sólido, reagentes e produtos gasosos (conversores catalíticos em carros).

Os gases são adsorvidos na superfície do catalisador, formando ligações fracas com os átomos metálicos do catalisador.

Exemplos de catalisadores que entram na catálise heterogênea:

Os metais de transição;

Óxidos de metais de transição;

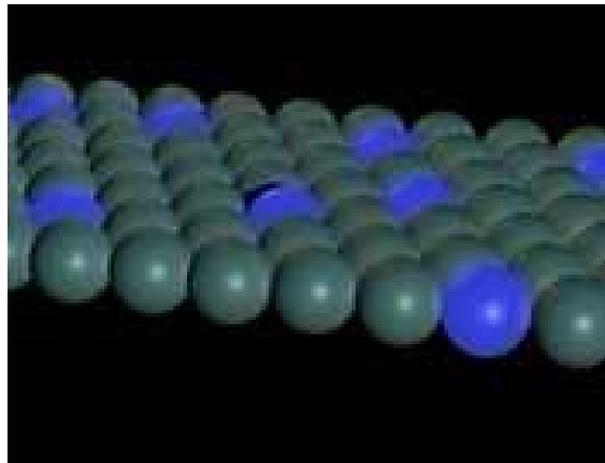
Zeólitos;

Sílica/alumina.

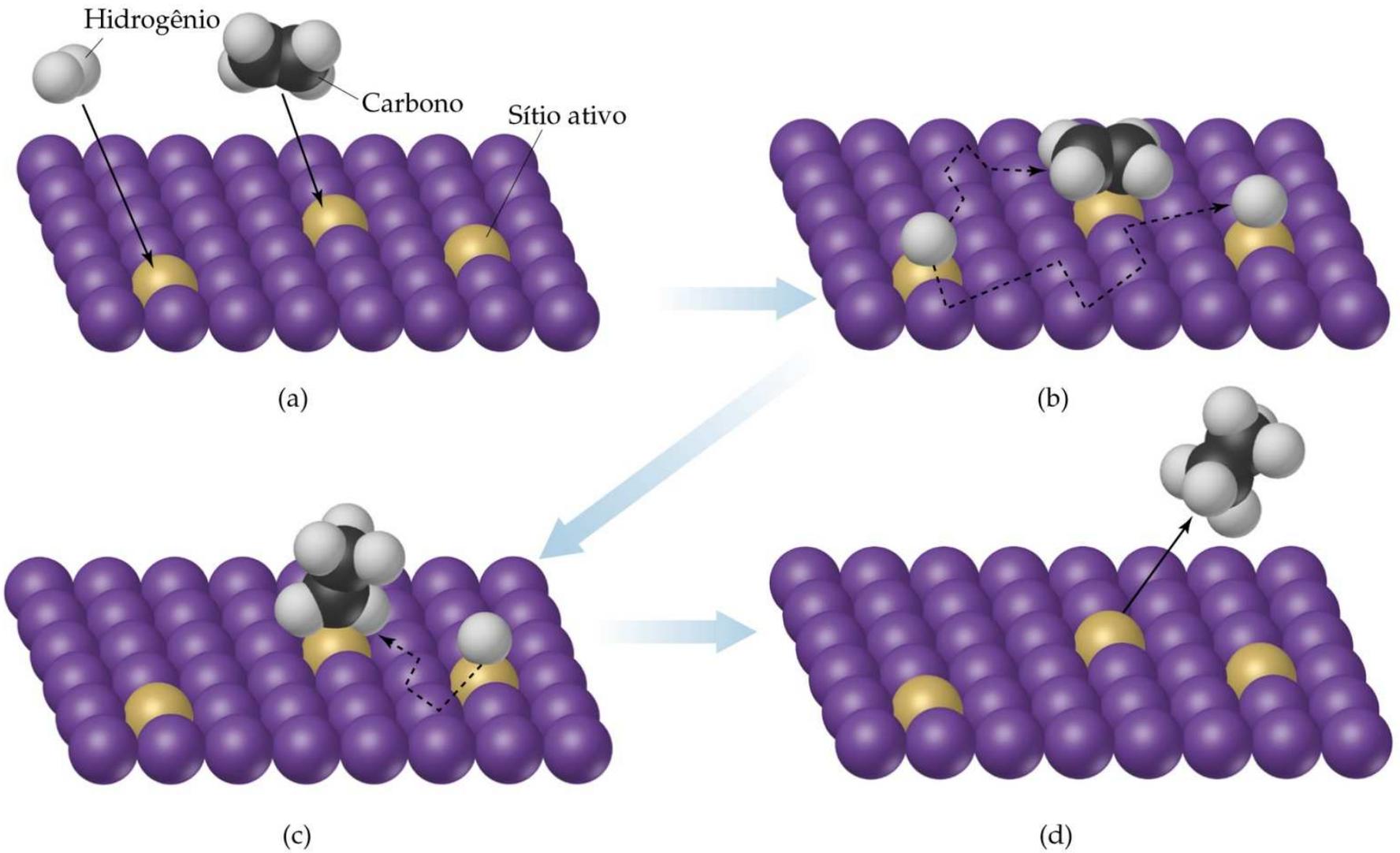
Catálise

Catálise heterogênea

- A primeira etapa é a adsorção (a ligação de moléculas do reagente à superfície do catalisador).
- As espécies adsorvidas (átomos e íons) são muito reativas.
- As moléculas são adsorvidas nos sítios ativos na superfície do catalisador.



Catálise



Catálise

Catálise heterogênea

- Considere a hidrogenação do etileno:



- A reação é lenta na ausência de um catalisador.
- Na presença de um catalisador metálico (Ni, Pt ou Pd) a reação ocorre rapidamente à temperatura ambiente.
- Primeiro as moléculas de etileno e de hidrogênio são adsorvidas nos sítios ativos na superfície metálica.
- A ligação H-H se quebra e os átomos de H migram para a superfície do metal.

Catálise

Catálise heterogênea

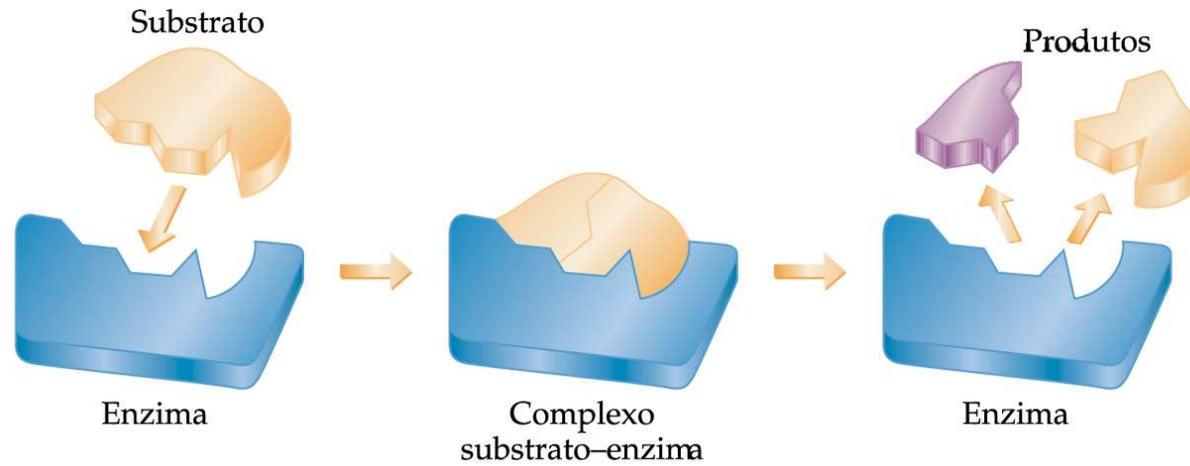
- Quando um átomo de H colide com uma molécula de etileno na superfície, a ligação π C-C se quebra e uma ligação σ C-H se forma.
- Quando o C_2H_6 é formado, ele se solta da superfície.
- Quando o etileno e o hidrogênio são adsorvidos em uma superfície, necessita-se de menos energia para quebrar as ligações e a energia de ativação para a reação é reduzida.

Catálise

Enzimas

- As enzimas são catalisadores biológicos.
- A maior parte das enzimas são moléculas de proteínas com massas moleculares elevadas (10.000 a 10^6 u).
- As enzimas têm formas muito específicas.
- A maioria das enzimas catalisa reações muito específicas.
- Os substratos sofrem reação no sítio ativo de uma enzima.
- Um substrato se coordena dentro do sítio ativo da enzima para a reação ocorrer.
- Os produtos possuindo menos afinidade com a enzima são dissociados.

Catálise Enzimática



Hidrólise de Ester - Lipase

