Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Departamento de Físico-Química
Laboratório de Investigações em Ensino de Ciências Naturais

SLC0660 - QUÍMICA GERAL I (INTRODUÇÃO À QUÍMICA)

Cinética Química

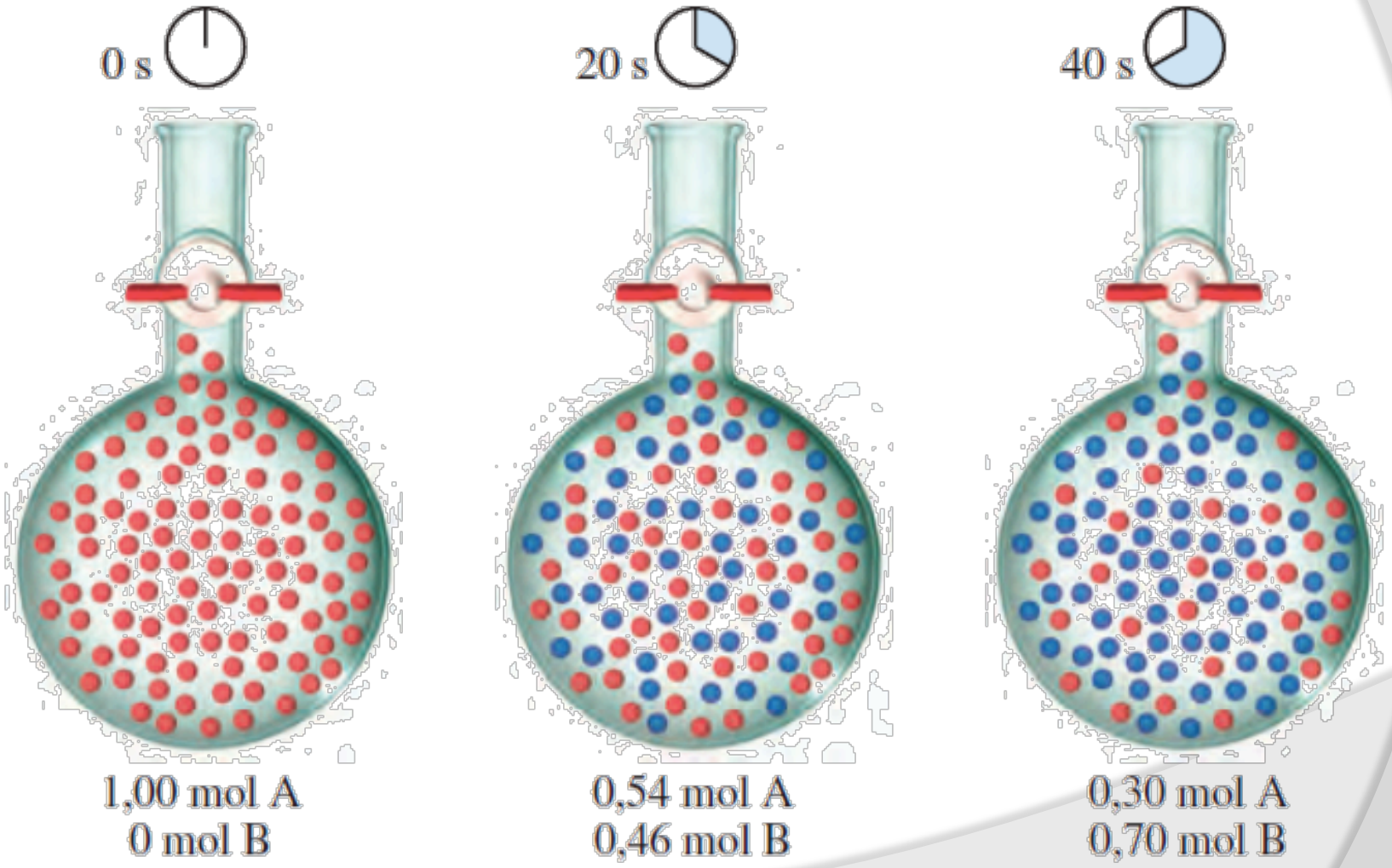
Profª. Drª. Ana Cláudia Kasseboehmer
claudiaka@iqsc.usp.br

Monitor: Israel Rosalino
israel.rosalino@yahoo.com.br

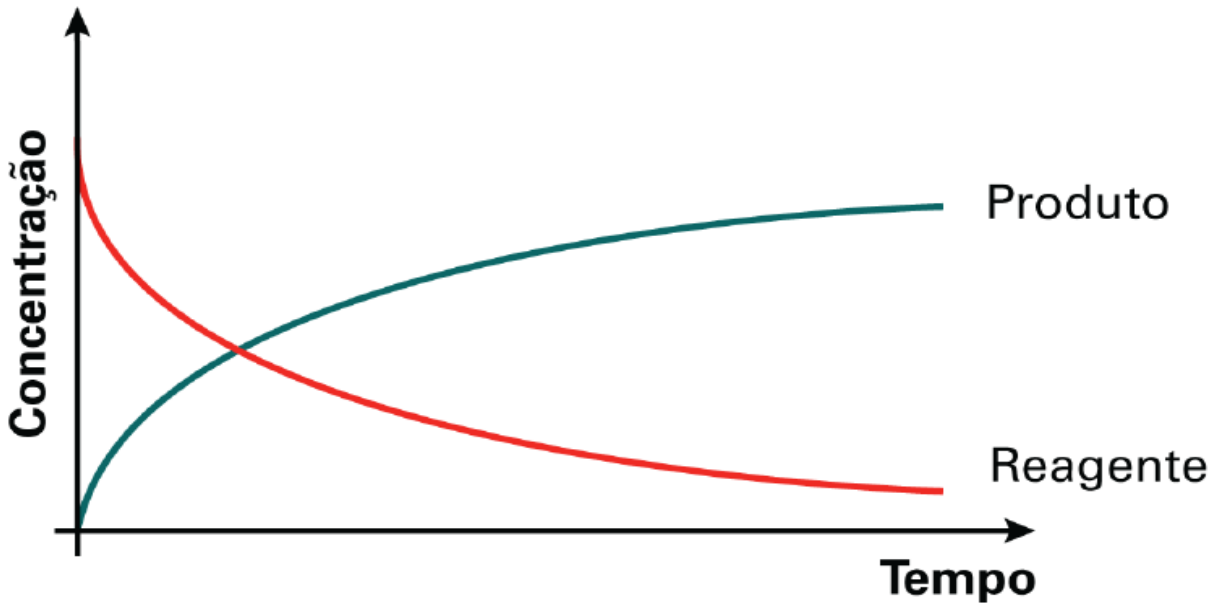
Energia x Tempo nas reações químicas

Reação	ΔG^o, KJ/mol	Velocidade
$2HNO_{3(aq)} + Ca(OH)_{2(s)} \rightarrow Ca(NO_3)_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)}$	-128	Rápida
$C_{(diamante)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	-397	Lenta
$C_{(grafite)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	-394	Rápida

Velocidade das reações químicas



Velocidade das reações químicas



$$\text{Velocidade média de aparecimento de B} = \frac{\text{variação na concentração de B}}{\text{variação de tempo}}$$

$$= \frac{[\text{B}] \text{ em } t_2 - [\text{B}] \text{ em } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t}$$

Velocidade das reações químicas

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

$$V_m = \frac{\Delta\text{concentração}}{\Delta\text{tempo}}$$

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

Meia-vida de uma reação, $t_{1/2}$ - tempo necessário para que a concentração de uma reação atinja metade do seu valor inicial - $[A]t_{1/2} = ½\,[A]_0$.

Velocidade das reações químicas

✓ Lei da Velocidade

Equação que mostra como a velocidade depende das concentrações dos reagentes

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

$$\text{Velocidade} = k[A]^m \,.\, [B]^n$$

k - constante de velocidade;

depende da temperatura;

valor alto de k (~10^9 ou maior): reação rápida;

valor baixo de k (10 ou inferior): reação lenta.

Velocidade das reações químicas

✓ Ordem da reação

$$\text{Velocidade} = k[A]^m \cdot [B]^n$$

m e n - tipicamente números inteiros e pequenos;

m – reação de ordem “m” em relação a A;

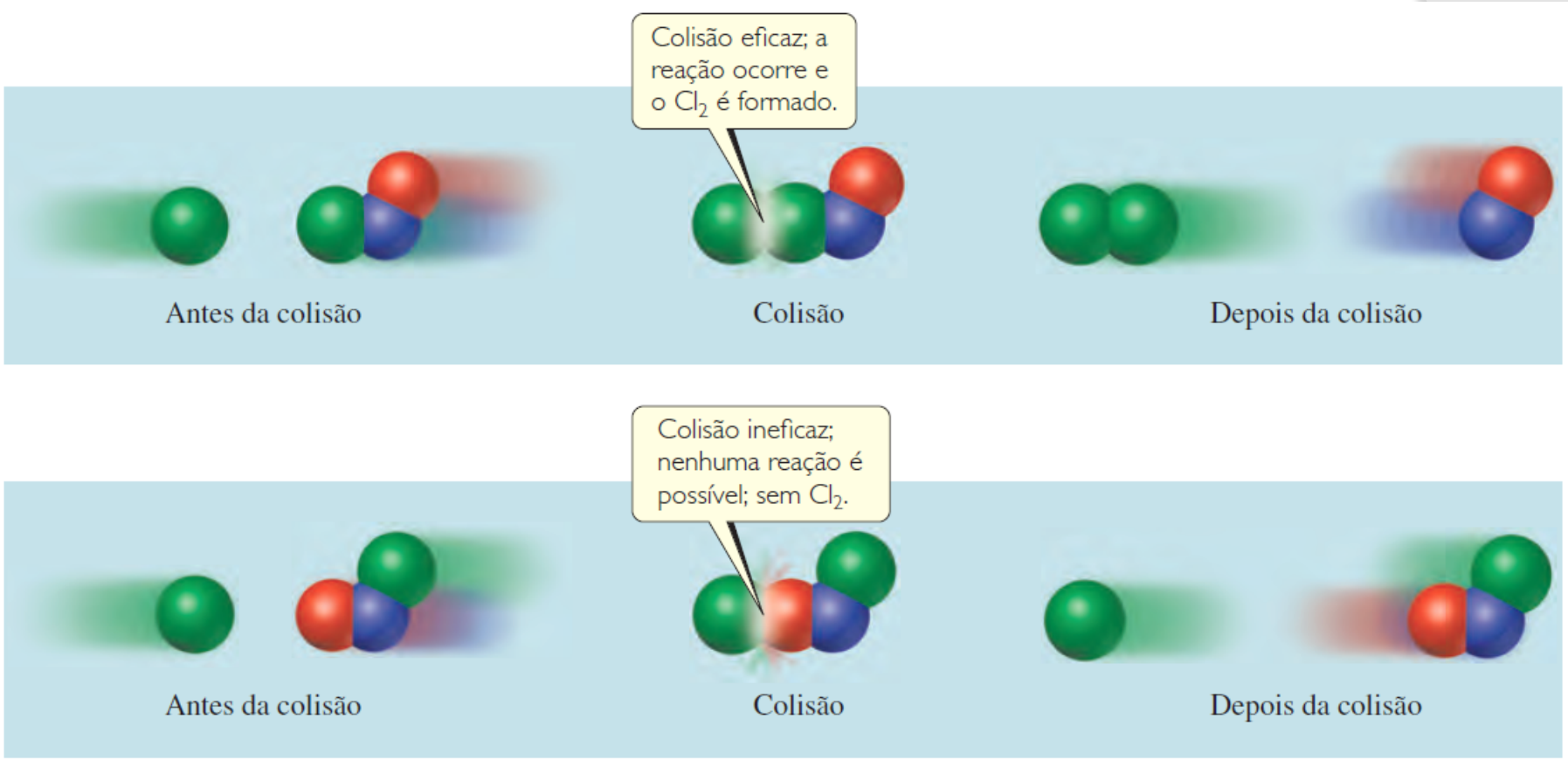
n - reação de ordem “n” em relação a B;

m + n – ordem global da reação.

Fatores que afetam a velocidade das reações químicas

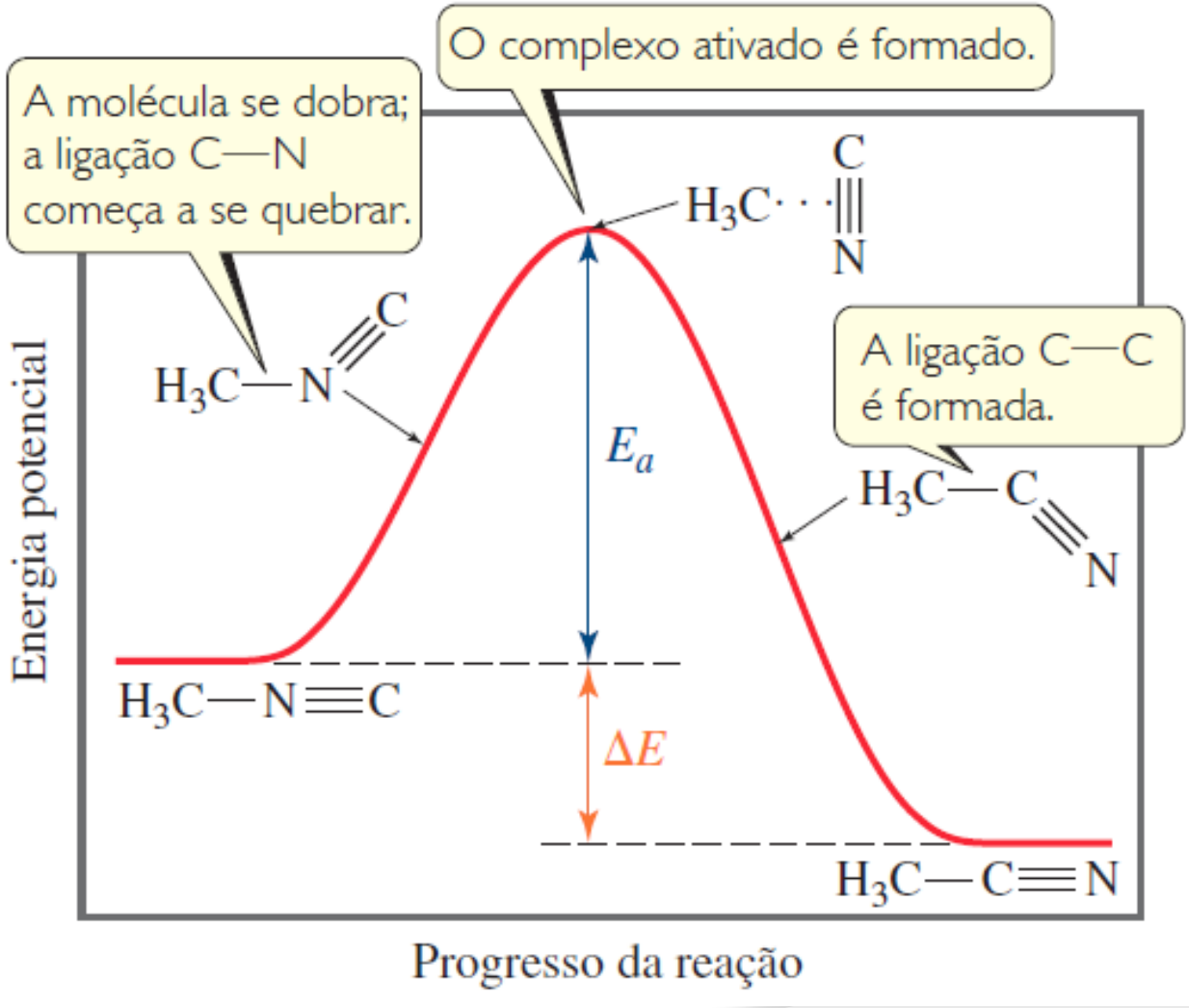
- ✓ Estado físico dos reagentes;
- ✓ Concentração dos reagentes;
- ✓ Temperatura da reação;
- ✓ Presença de catalisador.

Teoria das Colisões

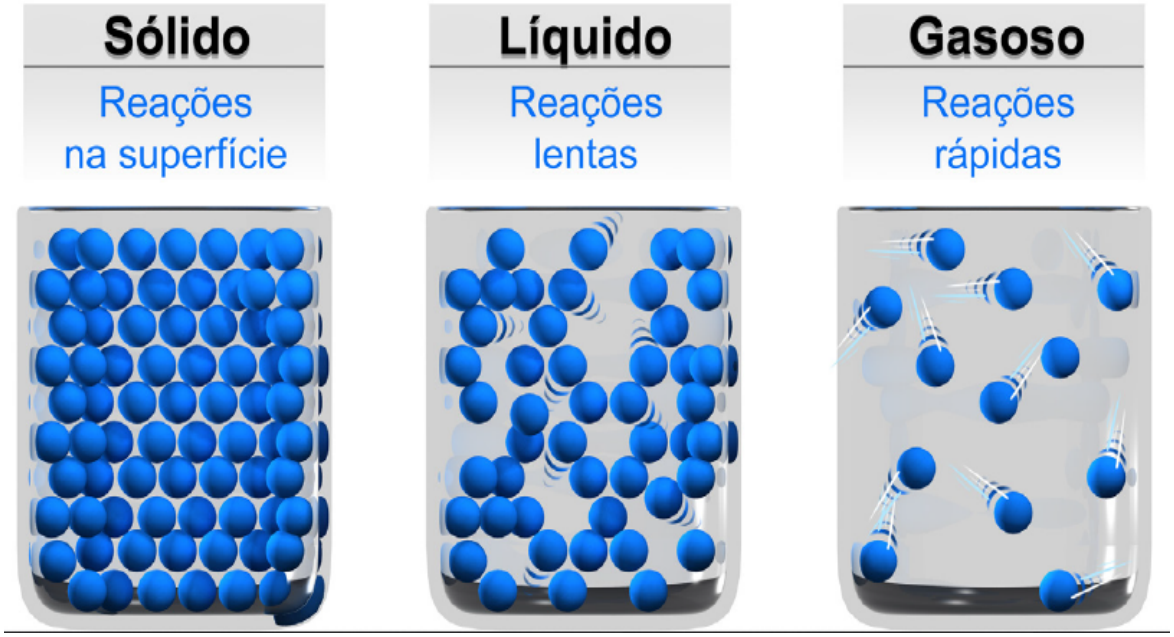


* Orientação;
* Energia.

Teoria das Colisões



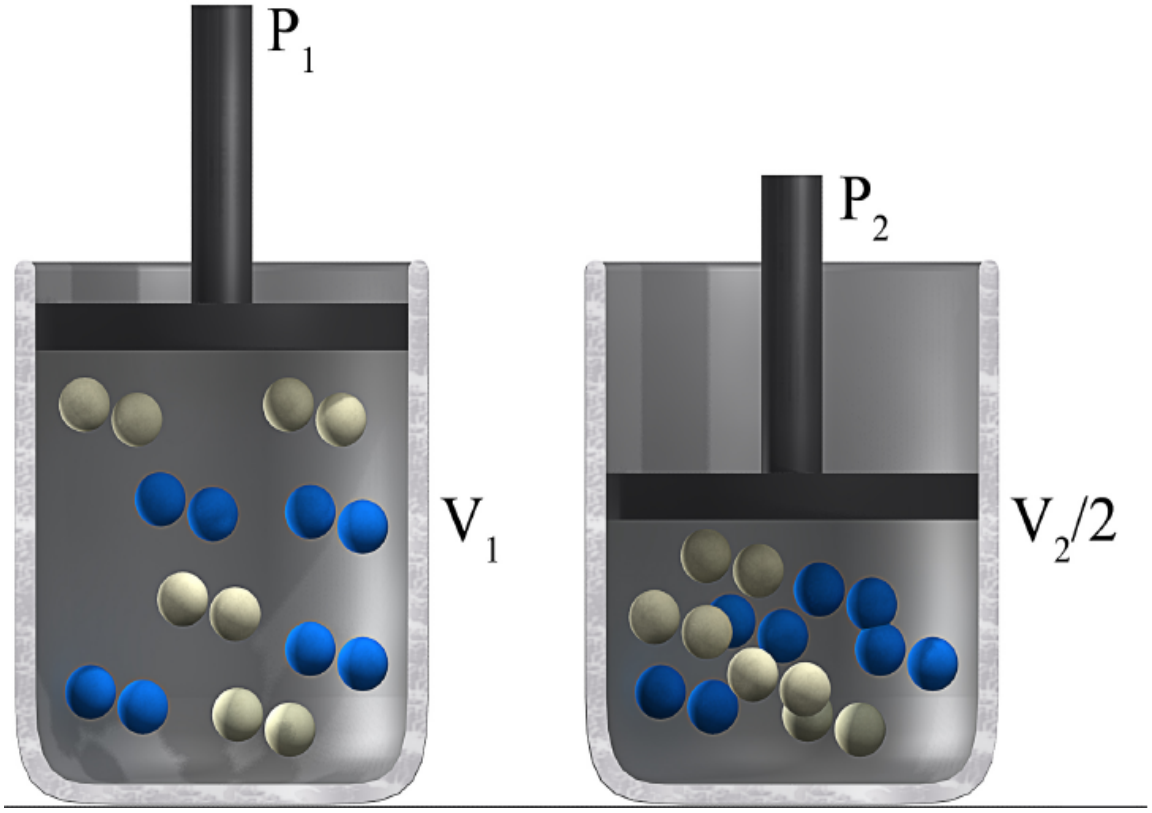
Fatores que afetam a velocidade das reações químicas



$V_{gases}^{*} > V_{líquidos}^{*} > V_{sólidos}$

$V_{granulados} > V_{sólidos}$

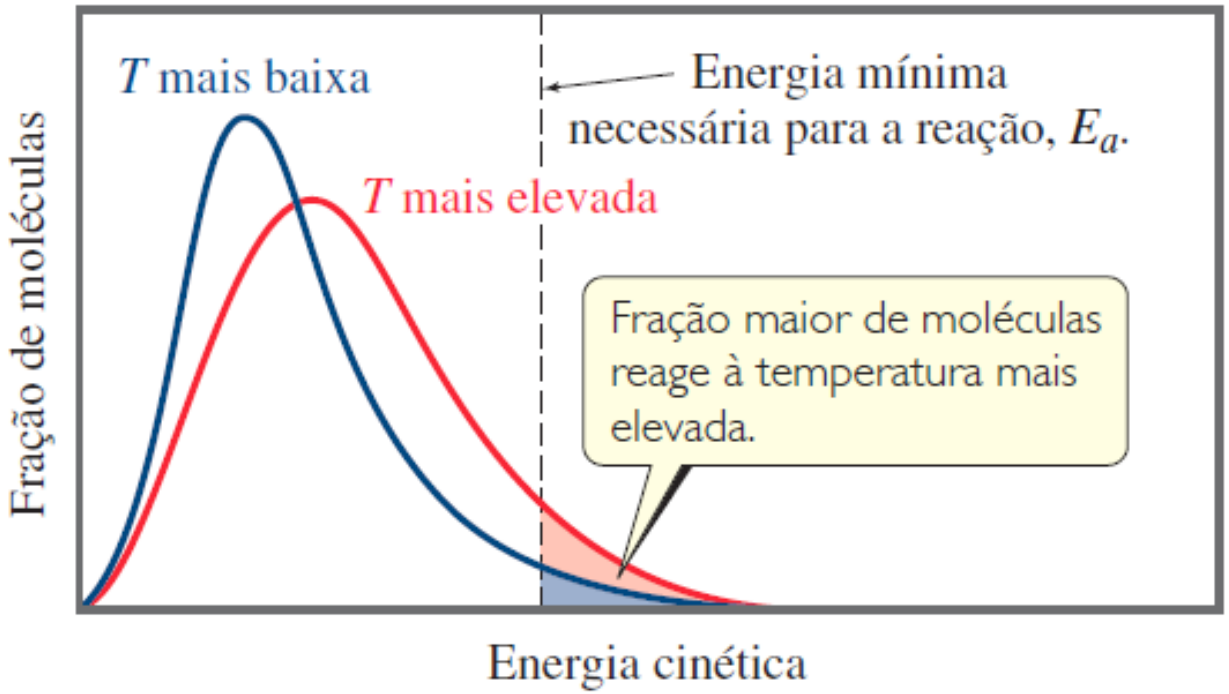
Fatores que afetam a velocidade das reações químicas



> Concentração; > V

> P_{gases}; > V_{gases}

Fatores que afetam a velocidade das reações químicas



> Temperatura; > Energia cinética; > Velocidade.

Fatores que afetam a velocidade das reações químicas

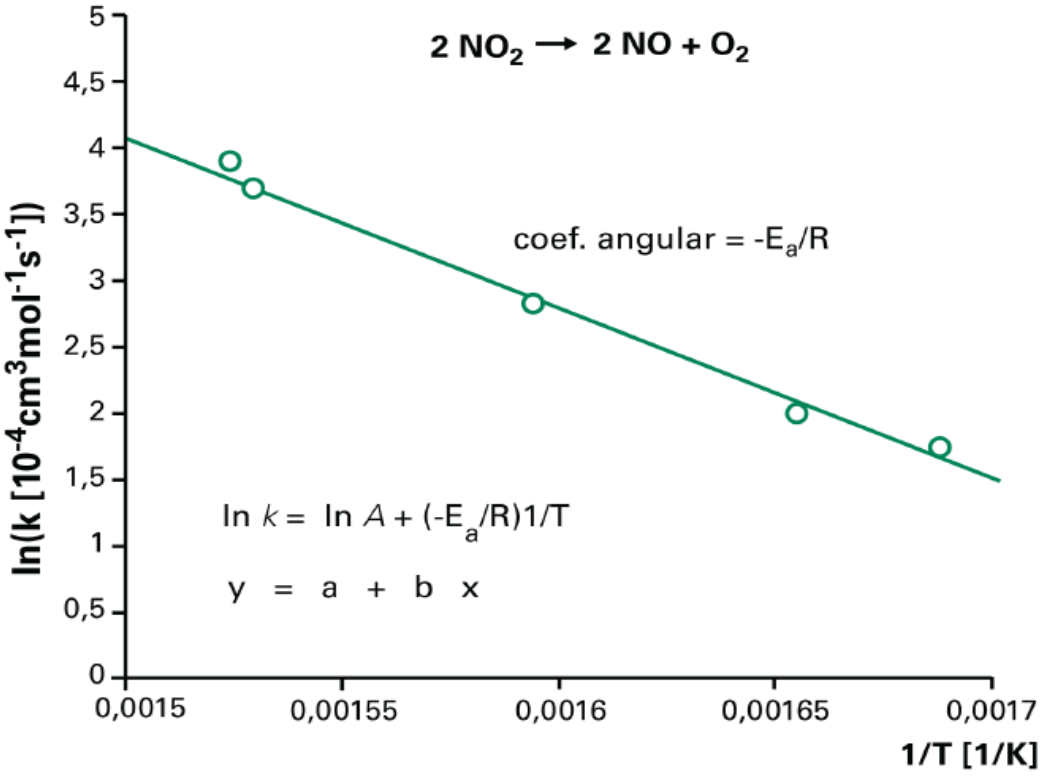
Arrhenius - estudo do efeito quantitativo da temperatura na velocidade de reação - Equação de Arrhenius:

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad \log k = \log A - \frac{E_a}{2{,}303RT}$$

k = constante de velocidade.
A = fator pré-exponencial. É uma medida da frequência com que as moléculas colidem
R = constante universal dos gases: 8,3145 J.K-1.mol-1
T = temperatura absoluta ou termodinâmica em kelvin (K)
E_a = energia de ativação (J/mol).

Fatores que afetam a velocidade das reações químicas



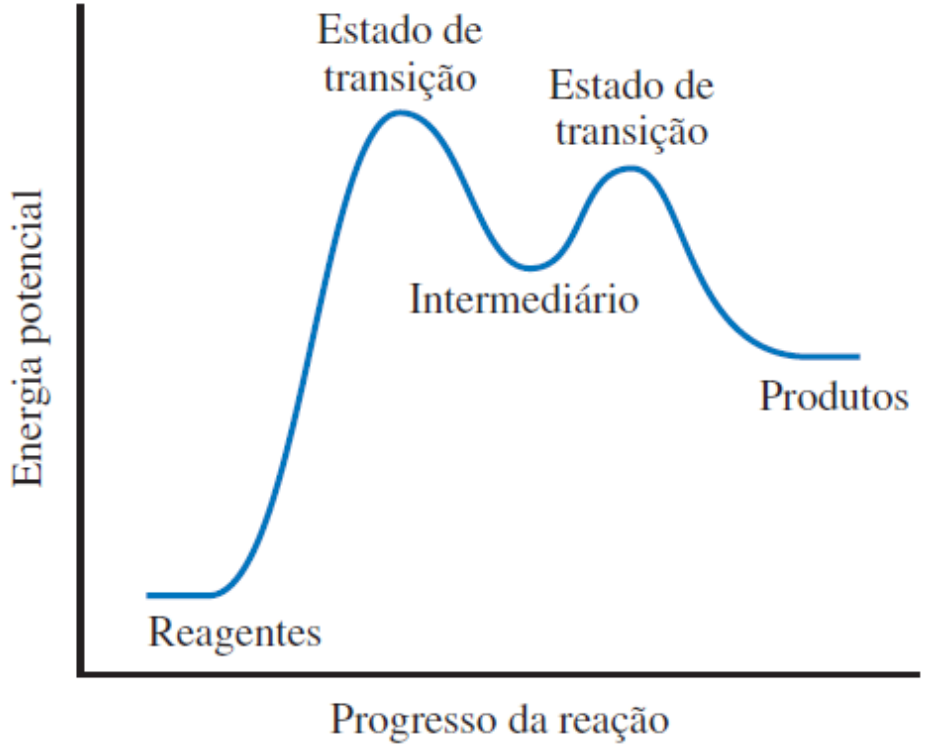
Determinação experimental do valor de energia de ativação;
Pontos – valores experimentais.

Mecanismos de reação

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

início

fim

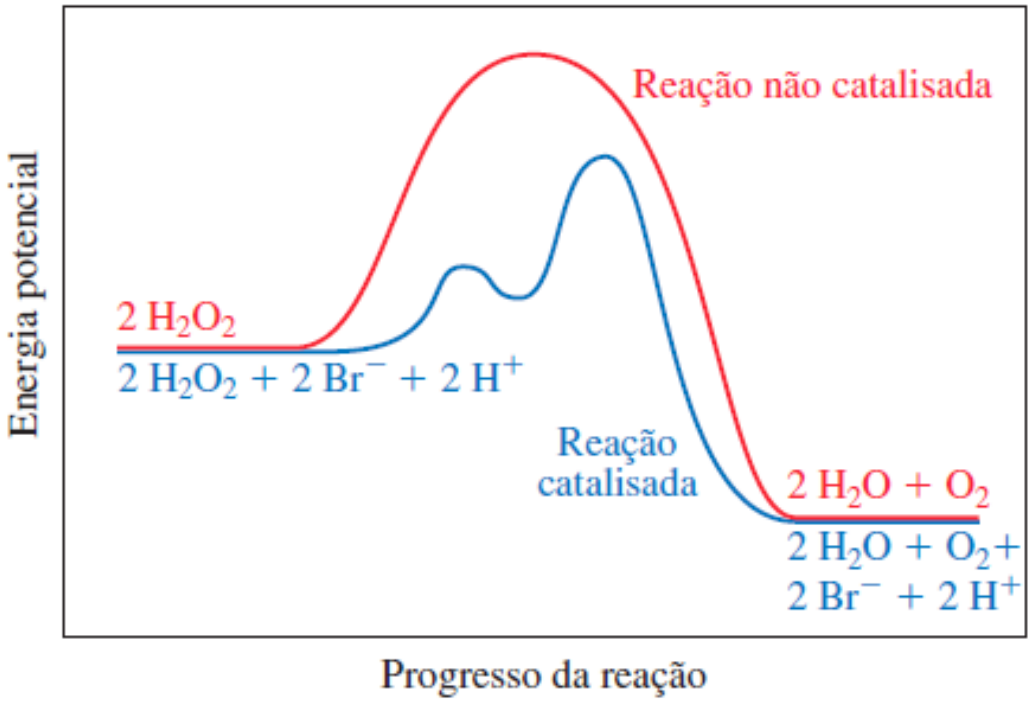


Mecanismo da reação: etapas de uma reação;

Reações elementares: reações que ocorrem em uma única etapa;

Etapa lenta: determina ou limita a velocidade da reação.

Catálise



- ✓ Não afeta a entalpia nem a constante de equilíbrio da reação;
- ✓ Não aumenta o rendimento da reação - produz a mesma quantidade de produto, mas num período de tempo menor;
- ✓ Acelera tanto a reação direta quanto a reversa, pois diminui a energia de ativação de ambas;
- ✓ Participa da reação, e pode ou não ser consumido durante o processo.

Homogênea;

Heterogênea.

Catálise Homogênea

Estratosfera – estado de equilíbrio

Etapa 1: O_2 + luz UV → O + O
Etapa 2: O + O_2 + M → O_3 + M + calor
Sendo M uma partícula qualquer que absorva parte da energia liberada na segunda etapa.

O ozônio criado na segunda etapa pode reagir com a luz UV:

Etapa 3: O_3 + luz UV → O_2 + O + calor

Catálise Homogênea

CFCs como catalisadores

Luz UV - da ligação C-Cl, liberando um átomo de cloro:

Etapa 1: $CF_2Cl_2 + \text{luz UV} \rightarrow CF_2Cl\cdot + Cl\cdot$

Etapa 2: $Cl\cdot + O_3 \rightarrow ClO\cdot + O_2$

Etapa 3: $ClO\cdot + O \rightarrow O_2 + Cl\cdot$

✓ Um único átomo de cloro pode destruir milhares de moléculas de ozônio.

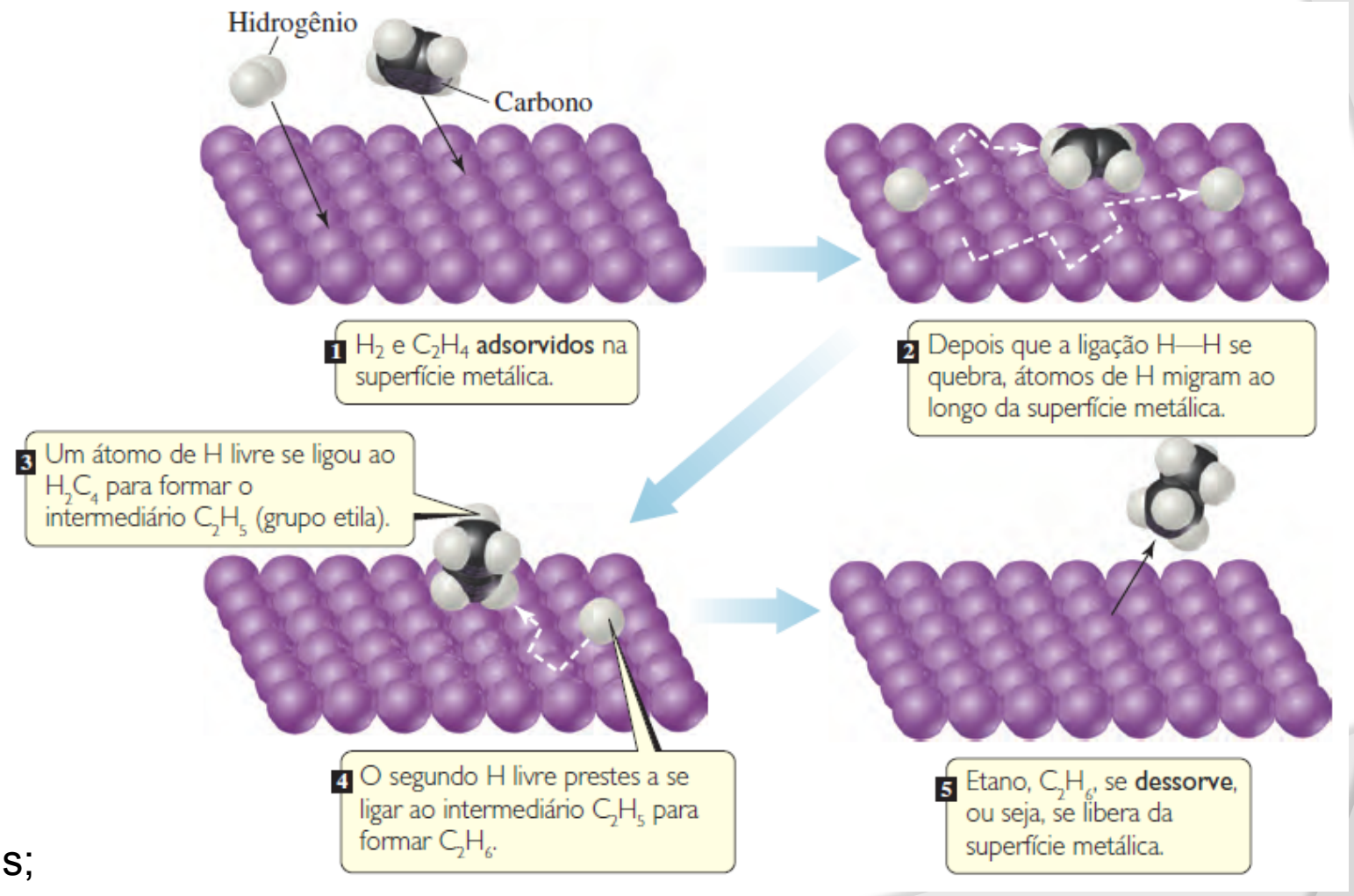
$$O_3 + Cl\cdot \rightarrow O_2 + ClO\cdot$$

$$ClO\cdot + O_3 \rightarrow 2O_2 + Cl\cdot$$

$$2O_2 \rightarrow 3O_2$$

Reação Global

Catálise Heterogênea



Metais;
Enzimas.

Análise da ocorrência de transformação química

$\Delta G < 0$ – sistema termodinamicamente instável – reação espontânea;

Tempo de reação = ?

$\Delta G < 0$ – sistema termodinamicamente instável – reação espontânea;

Energia de ativação alta – sistema cineticamente estável;

Não ocorre reação!

$\Delta G < 0$ e Ea baixa:

sistema termodinamica e cineticamente instáveis;

reação espontânea e ocorrerá rapidamente.