



PQI 3221:
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

AULA 14

CINETICA QUIMICA

Tempo de Meia Vida

Problema:

Considere duas reações químicas (I e II) envolvendo um certo reagente X. A primeira delas (I) é de Ordem 1 em relação a X e tem tempo de meia-vida $t_{1/2} = 50$ s. A reação (II) é de Ordem 2 em relação a X e seu $t_{1/2}$ corresponde à metade daquele estimado para a reação (I). Considere que a concentração inicial de X nas duas reações é igual a 1,00 M.

Em um gráfico de concentração de X (M) vs tempo (tal que $0 < t \text{ (s)} < 200$) que seja elaborado em escala, trace as curvas de consumo de X para as duas reações. Indique com I a curva que representa a reação de Ordem 1 e, com II, a que representa a reação de Ordem 2.

Esses comportamentos seriam esperados? Porque?

Justifique sua resposta com base em conceitos de cinética química.

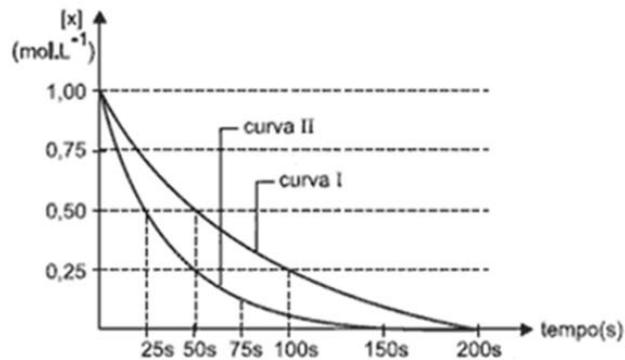
3

Solução

Reação I: $X \longrightarrow \text{produto}$

$$v = k [X]^1 \quad t_{1/2} = 50\text{s}$$

$$[X] = [X_0] e^{-kt}$$



Reação II: $X \longrightarrow \text{produto}$

$$v = k [X]^2 \quad t_{1/2} = 25\text{s}$$

$$\frac{1}{[X]} = \frac{1}{[X_0]} + kt$$

4

Mecanismos de Reação com Varias Etapas

Problema:

A cinética de decomposição de uma substância em solução aquosa foi estudada usando uma série de soluções da droga com concentrações iniciais diferentes. Para cada solução foi determinada a meia-vida ($t_{1/2}$), com os resultados indicados na tabela a seguir.

C_0 (Mol/L)	4,625	1,698	0,724	0,288
$t_{1/2}$ (min)	87,17	240,1	563,0	1414,4

A partir desses dados, determine:

- A ordem da reação; e
- O valor da constante de velocidade (k)

5

Modelos de Colisão

Sabe-se que, a exceção de uma classe de reações muito bem definida, conhecida como de reações Criogênicas, a velocidade de reação aumenta, a medida que a temperatura se eleva

No entanto, como a lei da velocidade não contém nenhum termo que leve em conta a temperatura, esta interdependência fica oculta (ou implícita) na Constante de Velocidade (k). Nesse contexto, o efeito da temperatura pode ser entendido com um fator externo de intervenção sobre o processo

Exemplo: Considere a reação de 1ª Ordem em que metil-isocianida se transforma em acetonitrila (ou seja, cianeto de metila)

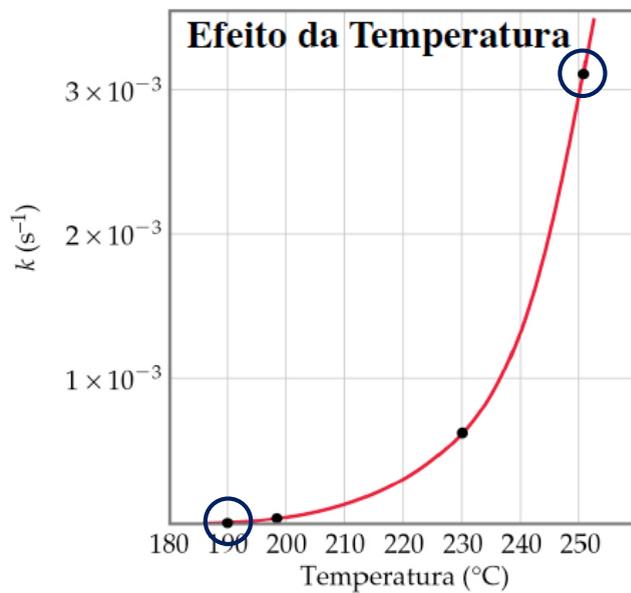


Notou-se que, conforme a temperatura no interior do reator foi elevada de 190°C para 250°C a velocidade da transformação (r) aumentou. Percebeu-se ainda, que isso se deveu ao valor da constante de velocidade ($= k$) ter variado de $2.52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para $3.16 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Portanto, e como é possível observar, o efeito da temperatura é bastante dramático!
Mas, ... por que isso ocorre?

6

Modelos de Colisão



7

Modelos de Colisão

Premissas capazes de explicar esse fenômeno:

A) Para que as moléculas reajam, estas devem colidir

B) $\uparrow N^{\circ}$. de colisões $\rightarrow \uparrow r$

C) $\uparrow N^{\circ}$. de moléculas presentes $\rightarrow \uparrow P$ (probabilidade de colisão) $\rightarrow \uparrow r$ **Efeito da Concentração**

D) $\uparrow T \rightarrow \uparrow$ Taxa de Energia disponível $\rightarrow \uparrow r$ **Efeito da Temperatura**

8

Modelos de Colisão

Problema:

Nem todas as colisões levam a produtos! Na realidade, somente uma fração bastante pequena desses choques resulta em transformação de matéria!!

Fatos:

O modelo de colisão se baseia na teoria cinética molecular e explica os efeitos da concentração e da temperatura sobre a velocidade de reação no nível molecular

- Em um sistema composto apenas por gases podem ocorrer cerca de 10^{10} colisões por segundo
- Se cada colisão produzisse uma reação, a velocidade de reação estimada para esse caso seria da ordem de 10^6 (mol/L)/s
- Em sistemas dessa natureza, estima-se que apenas 1 : 10^{13} colisões origine, de fato, uma transformação
- Para que uma reação ocorra, deve haver redistribuição de energia em níveis suficientes para que certas ligações nas moléculas de reagentes se quebrem

9

Fatores de Orientação

Para que uma reação ocorra, as moléculas dos reagentes devem colidir com:

- i. Sentido de orientação correto (= fator de orientação)
- ii. Energia suficiente para formar produtos (= intensidade)

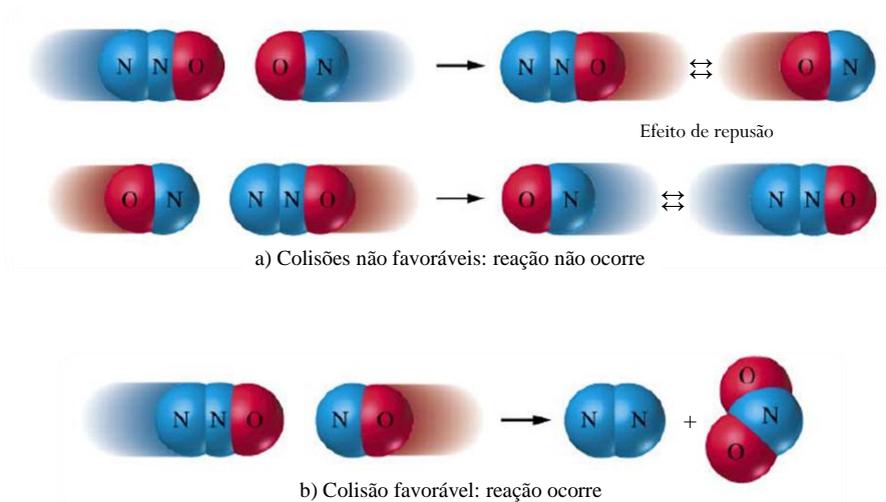
Suponha-se o caso em que óxido nitroso reaja com óxido de nitrogênio para formar dióxido de nitrogênio, e nitrogênio gasoso:



Há três maneiras possíveis para que as moléculas de N_2O e de NO possam colidir. Dentre estas apenas uma será efetiva, enquanto que as demais não proporcionarão os resultados esperados em termos de transformação de matéria

10

Fatores de Orientação



11

Energia de Ativação (E_a)

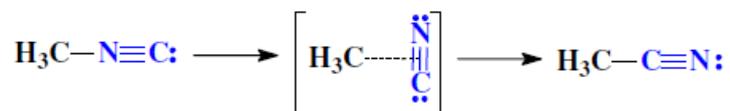
Postulados de Arrhenius:

- Em muitos sistemas reacionais, as transformações ocorrem por interação *intra-* ou *entre* moléculas
- As moléculas devem possuir uma quantidade mínima de energia para reagir sozinhas ou com outras moléculas
- Essa quantidade mínima de energia deve ser suficiente para que as ligações existentes entre os átomos que compõe a estrutura molecular dos reagentes se quebrem
- Chama-se de Energia de Ativação (E_a) a quantidade de energia mínima necessária para iniciar uma reação química

12

Energia de Ativação (E_a)

Considere novamente o rearranjo da metil-isocianida: $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$



Na $\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$, a ligação $\text{C}-\text{N}$ irá 'se retorcer' até quebrar, ficando a parte $\text{N}\equiv\text{C}$ inscrita no plano ortogonal à parte H_3C

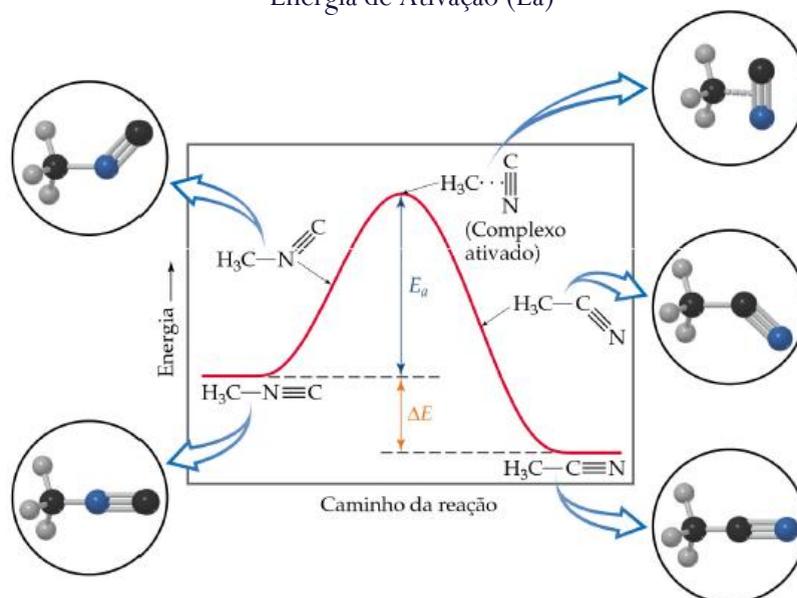
A esta estrutura dá-se o nome de Complexo ativado ou Estado de Transição

A energia necessária para que ocorram a 'dobra' e a 'quebra' da ligação na forma como estas estão descritas acima é, portanto, a Energia de ativação (E_a)

Uma vez que a ligação $\text{C}-\text{N}$ se rompe, a parte $\text{N}\equiv\text{C}$ pode continuar a girar formando uma ligação $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$

13

Energia de Ativação (E_a)



14

Energia de Ativação (Ea)

A variação de energia ($= \Delta E$) para a reação é a diferença entre as energias de CH_3NC e CH_3CN

A energia de ativação (Ea) é a diferença entre as energias dos reagentes – neste caso em específico, o CH_3NC – e a do estado de transição

A velocidade da reação depende de Ea. Mais especificamente: $r = f(1/Ea)$

Observe também que o rearranjo da metil-isocianida é Exotérmica, caso de



Então, a reação inversa será Endotérmica



Assim sendo, a barreira energética a ser vencida para que a reação inversa ocorra (E_t) corresponde a somatória das duas parcelas: $E_t = \Delta E + E_a$