



The slide header features the USP logo (Universidade de São Paulo) on the left, the text 'Universidade de São Paulo Centro de Energia Nuclear na Agricultura' in the center, and the CENA logo (Centro de Energia Nuclear na Agricultura) on the right. The course code 'CEN5806' is displayed in large blue letters with a red outline. Below it, the course title 'Fundamentos de Química Aplicados à Agricultura e ao Ambiente' is written in the same style. The professor's name 'Prof. Alex Virgilio' and email 'alexvirgilio@cena.usp.br' are listed at the bottom. The semester '2º Sem 2020' is noted in the bottom right corner.

USP
Universidade de São Paulo

Universidade de São Paulo
Centro de Energia Nuclear na Agricultura

cena

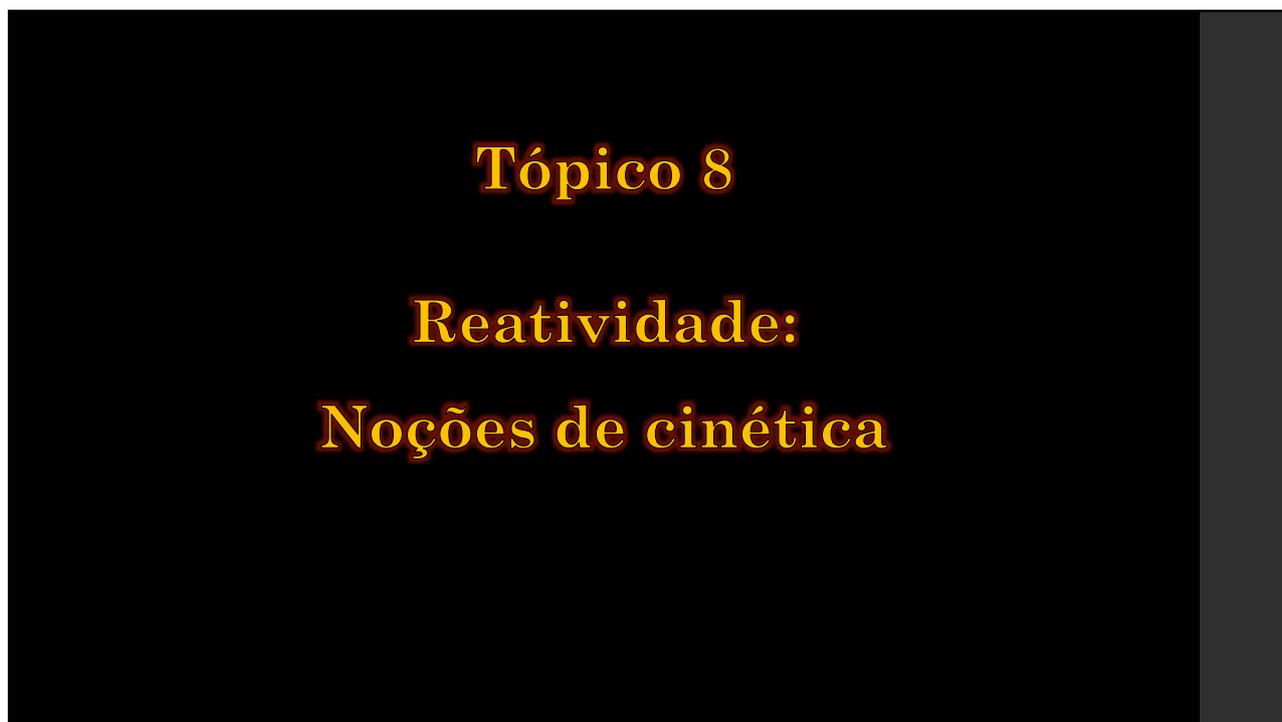
CEN5806

**Fundamentos de Química
Aplicados à Agricultura e
ao Ambiente**

Prof. Alex Virgilio

alexvirgilio@cena.usp.br

2º Sem
2020

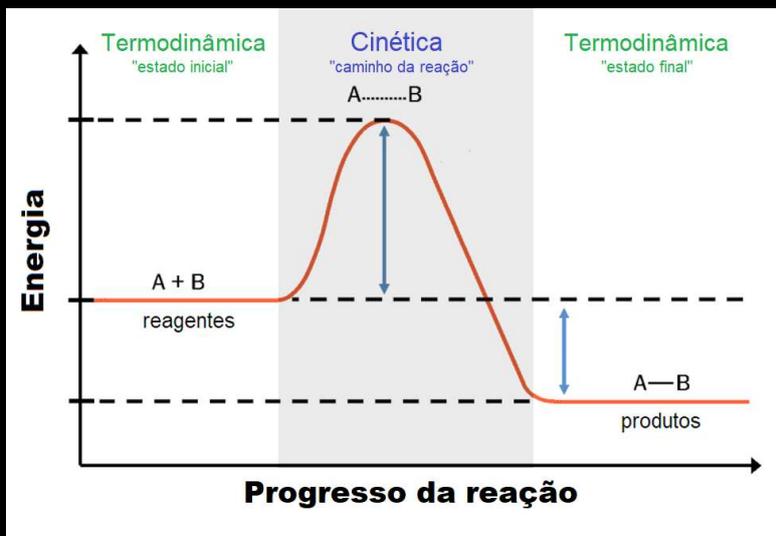


The slide content is centered on a black background. It features the title 'Tópico 8' in large yellow letters with a red outline. Below it, the text 'Reatividade:' and 'Noções de cinética' are also written in yellow with a red outline.

Tópico 8

Reatividade:

Noções de cinética



Termodinâmica – A reação é espontânea ou não?

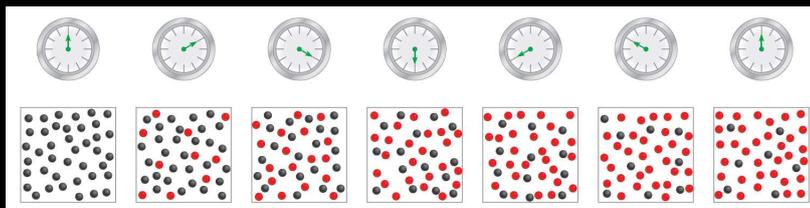
Cinética – Com qual velocidade e por qual caminho ela ocorre?

O que é velocidade?



Cinética Química

- Durante uma reação química, duas coisas ocorrem **ao longo do tempo**:
- A concentração dos reagentes **diminui**, pois vão sendo consumidos
- A concentração dos produtos **aumenta**, pois vão sendo gerados



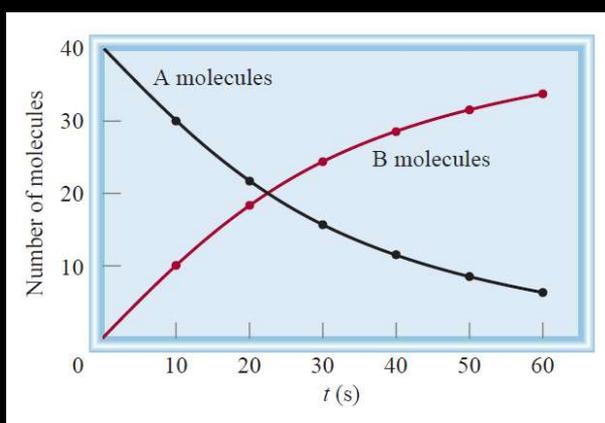
Em física:

$$v = \frac{\Delta S}{\Delta t}$$

Em cinética química:

$$v = \frac{\Delta[\text{Concentração}]}{\Delta t}$$

Velocidade das reações químicas



$$v = - \frac{\Delta[\text{reagentes}]}{\Delta t}$$

$$v = + \frac{\Delta[\text{produtos}]}{\Delta t}$$

Unidade de velocidade

$$v = \frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}}$$

$$v = \text{mol/L.s}$$

Variação da concentração com o tempo

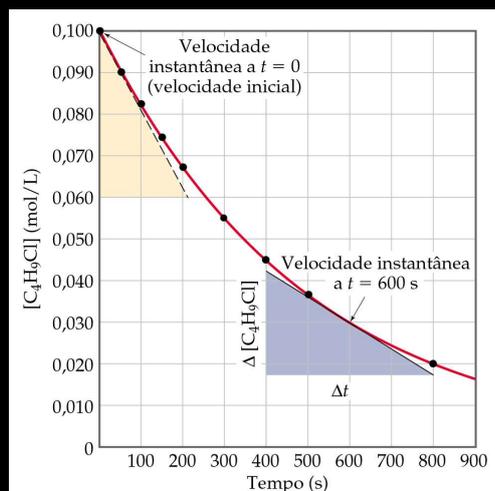


TABELA 14.1 Dados de velocidade para a reação de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ com água

Tempo, t (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (mol/L)	Velocidade (mol/Ls)
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	

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

Velocidade instantânea X Velocidade média



A velocidade diminui com o tempo!

• A **velocidade instantânea** é aquela obtida em qualquer instante de tempo, através da inclinação da tangente da curva

• A **velocidade média** é aquela obtida em um determinado intervalo de tempo ou no total

$$v = - \frac{\Delta[\text{reagentes}]}{\Delta t} = - \frac{0,060 - 0,100}{200 - 0} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/Ls}$$

$$v = - \frac{\Delta[\text{reagentes}]}{\Delta t} = - \frac{0,020 - 0,045}{800 - 400} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/Ls}$$

$$v = - \frac{\Delta[\text{reagentes}]}{\Delta t} = - \frac{0,020 - 0,100}{800 - 0} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/Ls}$$

Velocidade da reação e estequiometria



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

Onde: A e B são os reagentes; C e D são os produtos
a,b,c,d são os coeficientes estequiométricos



$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{1} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

Exercício em aula

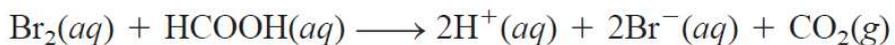
Determine as equações de velocidade para as seguintes reações



a)
$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

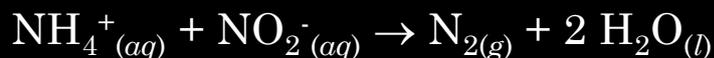
b)
$$v = -\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[BrNO]}{\Delta t}$$

Evidência visual do andamento de uma reação



Efeito da concentração sobre a velocidade

- Em geral, a **velocidade aumenta** à medida que as **concentrações aumentam**.



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

Concluimos que a velocidade é $\propto [\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$

Lei de velocidade (reações elementares)

Reação elementar: ocorre em 1 única etapa

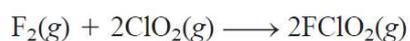
$$\text{Velocidade} = k[\text{reagente 1}]^m[\text{reagente 2}]^n$$

Onde k = constante de velocidade

m e n = ordens de reação

- Dizemos que a reação é de **ordem m** para o **reagente 1** e de **ordem n** para o **reagente 2**
- A **ordem global** de reação é a **soma das individuais** ($m + n + \dots$)
- Uma reação pode ser de **ordem zero** se m, n, \dots são zero
- Os valores dos expoentes (ordens) devem ser **determinados experimentalmente** (NÃO estão relacionados com a estequiometria)

Determinação experimental das ordens de reação



k independe da concentração!!

[F ₂] (M)	[ClO ₂] (M)	Initial Rate (M/s)
1. 0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2. 0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3. 0.20	0.010	2.4×10^{-3}

- Em uma **reação de primeira ordem**, ao **dobrarmos a concentração**, a **velocidade dobra**
- Em uma **reação de segunda ordem**, ao **dobrarmos a concentração**, a **velocidade quadruplica**
- Em uma **reação de ordem zero**, a variação da concentração **não produz nenhum efeito**.

$$v = k \cdot [\text{F}_2]^1 \cdot [\text{ClO}_2]^1$$

$$\text{ordem global} = 1 + 1 = 2$$

Exemplo

Determine a equação de velocidade e as ordens para a seguinte reação a 25 °C:



Experimento	[NO] (mol/L)	[Cl ₂] (mol/L)	Velocidade inicial (mol/L.s)
1	0,250	0,250	1,43x10 ⁻⁶
2	0,500	0,250	5,72x10 ⁻⁶
3	0,250	0,500	2,86x10 ⁻⁶
4	0,500	0,500	11,4x10 ⁻⁶

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{1,43 \times 10^{-6}}{5,72 \times 10^{-6}} = \frac{k \cdot 0,25^x \cdot 0,25^y}{k \cdot 0,50^x \cdot 0,25^y} \quad \frac{1}{4} = \frac{1^x}{2^x} \quad \begin{matrix} 2^x = 4 \\ 2^x = 2^2 \\ x = 2 \end{matrix}$$

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{1,43 \times 10^{-6}}{2,86 \times 10^{-6}} = \frac{k \cdot 0,25^x \cdot 0,25^y}{k \cdot 0,25^x \cdot 0,50^y} \quad \frac{1}{2} = \frac{1^y}{2^y} \quad \begin{matrix} 2^y = 2 \\ 2^y = 2^1 \\ y = 1 \end{matrix}$$

$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^1$
 Para NO = 2^a ordem
 Para Cl₂ = 1^a ordem
 Ordem global = 3

Exercício em aula

Determine a equação de velocidade e as ordens para a seguinte reação a 25°C



Experimento	[NO] (mol/L)	[O ₂] (mol/L)	Velocidade inicial (mol/L.s)
1	0,02	0,01	0,028
2	0,02	0,02	0,056
3	0,02	0,04	0,112
4	0,04	0,02	0,224
5	0,01	0,02	0,014

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{0,028}{0,056} = \frac{k \cdot 0,02^x \cdot 0,01^y}{k \cdot 0,02^x \cdot 0,02^y} \quad \frac{1}{2} = \frac{1^y}{2^y} \quad \begin{matrix} 2^y = 2 \\ 2^y = 2^1 \\ y = 1 \end{matrix}$$

$$\frac{v_2}{v_4} = \frac{0,056}{0,224} = \frac{k \cdot 0,02^x \cdot 0,02^y}{k \cdot 0,04^x \cdot 0,02^y} \quad \frac{1}{4} = \frac{1^x}{2^x} \quad \begin{matrix} 2^x = 4 \\ 2^x = 2^2 \\ x = 2 \end{matrix}$$

$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]^1$
 Para NO = 2^a ordem
 Para O₂ = 1^a ordem
 Ordem global = 3

Relações da concentração com o tempo (Lei integrada)

Reação de primeira ordem:

A → produtos

Definição de velocidade:

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Lei de velocidade:

$$v = k \cdot [A]^x$$

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k \cdot [A] \quad \text{ou} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$$

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

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

Integrando de t = 0 a t = t, temos:

ou

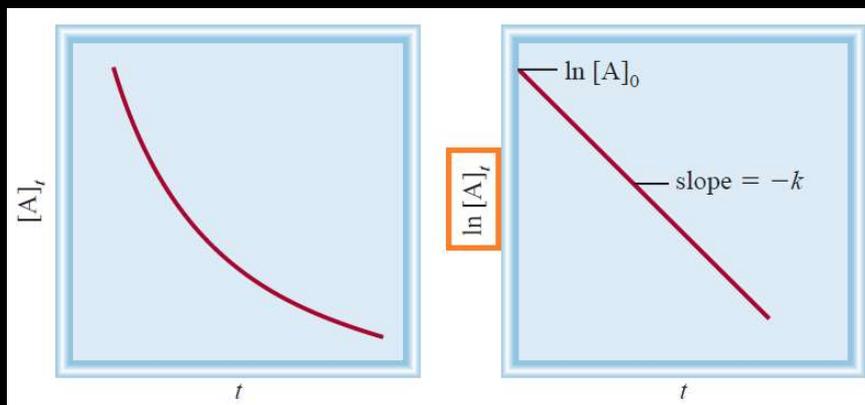
$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot \int_0^t dt$$

k independe de [A]₀!!

Determinação gráfica do valor de k (1ª ordem)

- Se $[A]_t / [A]_0$ for medida em laboratório ao longo de um tempo, o valor de k pode ser determinado experimentalmente



$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln [A]_t = (-k)(t) + \ln [A]_0$$

$\updownarrow \quad \updownarrow \quad \updownarrow \quad \updownarrow$
 $y = m x + b$

k é a inclinação da curva!!

Aplicando a lei de velocidade integrada

- Se $[A]_0$ e k forem conhecidos, a concentração esperada para um intervalo de tempo ($[A]_t$) pode ser determinada

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

Ex: Quando aquecido, o ciclopropano (C_3H_6) pode ser convertido a propeno, em um processo de primeira ordem com relação ao reagente. Se a concentração inicial de C_3H_6 for 0,05 mol/L, quanto tempo deve decorrer até que a concentração diminua a 0,01 mol/L?

$$v = k \cdot [C_3H_6] \quad k = 5,4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad t = -\frac{\ln 0,2}{5,4 \times 10^{-2}}$$

$$\ln \frac{0,01}{0,05} = -5,4 \times 10^{-2} t \quad t = -\frac{(-1,61)}{5,4 \times 10^{-2}}$$

$$\ln 0,2 = -5,4 \times 10^{-2} t \quad t = 29,8 \text{ h}$$

Aplicando a lei de velocidade integrada

- Se k é conhecido, pode-se calcular o tempo decorrido até que uma fração específica $[A]_t / [A]_0$ seja obtida

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

Ex: O NO_2 se decompõe quando aquecido: $2 NO_2 \rightarrow 2 NO + O_2$ ($k = 3,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $300^\circ C$), em uma reação de primeira ordem. a-) qual a fração inicial da amostra após 150s de aquecimento; b-) qual o tempo necessário para decompor 99% da amostra

$$a) \quad \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad b) \quad \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad \frac{[NO_2]_t}{[NO_2]_0} = 0,01 \text{ ou } 1\%$$

$$\ln \frac{[NO_2]_t}{[NO_2]_0} = -3,6 \times 10^{-3} \cdot 150 \quad \ln 0,01 = -3,6 \times 10^{-3} \cdot t$$

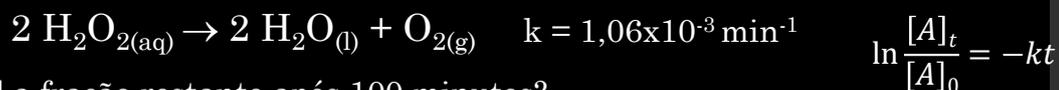
$$t = -\frac{\ln 0,01}{3,6 \times 10^{-3}}$$

$$\frac{[NO_2]_t}{[NO_2]_0} = e^{-0,54 \times 10} \quad \frac{[NO_2]_t}{[NO_2]_0} = 0,58 \text{ ou } 58\%$$

$$t = 1300 \text{ s}$$

Exercício em aula

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) se decompõe sob uma reação de 1ª ordem a 20°C.



a-) Qual a fração restante após 100 minutos?

b-) Se $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,02$, quanto tempo leva até que metade dela seja decomposta?

$$a) \quad \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-1,06 \times 10^{-3} \cdot 100}$$

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = 0,899 \text{ ou } 89,9\%$$

$$b) \quad \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{0,01}{0,02} = -1,06 \times 10^{-3} \cdot t$$

$$t = -\frac{\ln 0,5}{1,06 \times 10^{-3}} \quad t = 654 \text{ min}$$

Meia-vida e reações de primeira ordem

- A **meia-vida** ($t_{1/2}$) é o tempo de reação necessário para que uma concentração atinja metade de seu valor inicial
- Bastante usada em processos de decaimento radioativo (1ª ordem)
- Para uma reação de primeira ordem, ela **independe da concentração inicial** $[A]_0$

$$\text{Se } [A]_t = \frac{1}{2} [A]_0 \text{ então } \frac{[A]_t}{[A]_0} = \frac{1}{2}$$

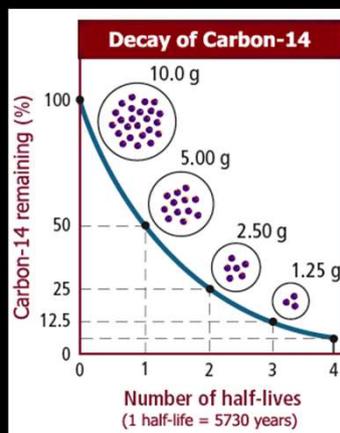
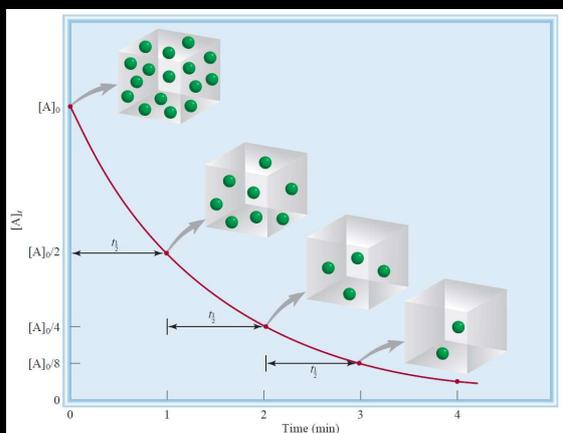
$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

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

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

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

Meia-vida e decaimento radioativo



1 meia-vida

$$[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0$$

2 meias-vidas

$$[A]_t = \frac{1}{4} [A]_0$$

3 meias-vidas

$$[A]_t = \frac{1}{8} [A]_0$$

n meias-vidas

$$[A]_t = \frac{1}{2^n} [A]_0$$

Radioactive isotope	Half-life	Radioactive isotope	Half-life
Uranium-238, $^{238}_{92}\text{U}$	4.5×10^9 years	Iodine-131, $^{131}_{53}\text{I}$	8.1 days
Carbon-14, $^{14}_6\text{C}$	5.7×10^3 years	Bismuth-214, $^{214}_{83}\text{Bi}$	19.7 minutes
Strontium-90, $^{90}_{38}\text{Sr}$	28 years	Polonium-214, $^{214}_{84}\text{Po}$	1.5×10^{-4} seconds

Exemplo

Descobriu-se que o solo, nas proximidades da instalação de processamento nuclear em Rocky Flats, no Colorado, Estados Unidos, estava contaminado com Pu-239, radioativo, cuja meia-vida é $2,4 \times 10^4$ anos. A terra foi colocada em tambores para armazenamento. Quantos anos serão necessários para que a radioatividade caia a 25% do seu valor inicial? Quantas meias vidas são necessárias?

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

$$[Pu]_t = 0,25 [Pu]_0$$

$$1 \text{ meia vida} \text{ ---- } 2,4 \times 10^4 \text{ anos}$$

$$\times \text{ ----- } 4,8 \times 10^4 \text{ anos}$$

$$\times = 2 \text{ meias-vidas}$$

$$2,4 \times 10^4 = \frac{0,693}{k}$$

$$\ln \frac{[Pu]_t}{[Pu]_0} = -kt$$

$$k = \frac{0,693}{2,4 \times 10^4}$$

$$\ln \frac{0,25[Pu]_0}{[Pu]_0} = -2,89 \times 10^{-5} \cdot t$$

$$k = 2,89 \times 10^{-5} \text{ anos}^{-1}$$

$$t = -\frac{\ln 0,25}{2,89 \times 10^{-5}} = 4,8 \times 10^4 \text{ anos ou } 48.000 \text{ anos}$$

Exercício em aula

Em 1972, trigo contaminado com metil-mercúrio foi liberado para consumo humano no Iraque, resultando em 459 mortes. A meia-vida do metil-mercúrio no organismo é de 70 dias. a-) Quantos dias são necessários para que a quantidade de metil-mercúrio caia a 10% do valor inicial após a ingestão? b-) A quantas meias-vidas isso corresponde ?

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

$$[MeHg]_t = 0,10 [MeHg]_0$$

1 meia vida ---- 70 dias

$$70 = \frac{0,693}{k}$$

$$\ln \frac{[MeHg]_t}{[MeHg]_0} = -kt$$

x ----- 232 dias

x = 3,3 meias-vidas

$$k = \frac{0,693}{70}$$

$$\ln \frac{0,10 [MeHg]_0}{[MeHg]_0} = 0,0099 \cdot t$$

$$k = 0,0099 \text{ dias}^{-1}$$

$$t = -\frac{\ln 0,10}{0,0099} = 232 \text{ dias}$$

Relações da concentração com o tempo (Lei integrada)

Reação de segunda ordem:

A → produtos

Definição de velocidade:

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Lei de velocidade:

$$v = k \cdot [A]^2$$

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k \cdot [A]^2 \quad \text{ou} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$$

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

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k \cdot dt$$

Integrando de t = 0
a t = t, temos:

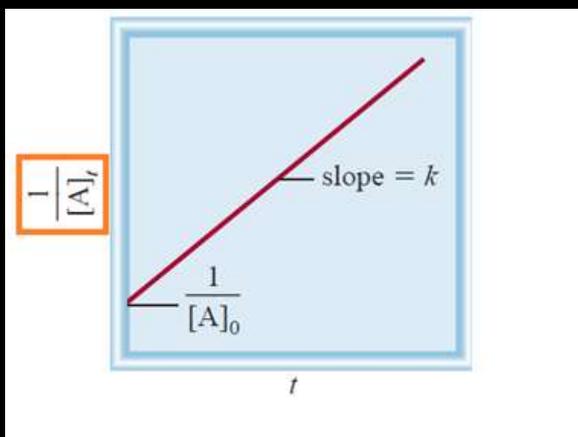
ou

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

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \cdot \int_0^t dt$$

Determinação gráfica do valor de k (2ª ordem)

- Reação de segunda ordem



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

$$\begin{array}{ccccccc} \frac{1}{[A]_t} & = & k & t & \frac{1}{[A]_0} \\ \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow \\ y & = & m & x & + & b \end{array}$$

k é a inclinação da curva!!

Relações da concentração com o tempo (Lei integrada)

Reação de ordem zero:

A → produtos

Definição de velocidade:

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Lei de velocidade:

$$v = k \cdot [A]^0$$

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k \cdot [A]^0$$

$$[A]_0 - [A]_t = kt$$

$$d[A] = -k \cdot dt \quad \begin{array}{l} \text{Integrando de } t=0 \\ \text{a } t=t, \text{ temos:} \end{array}$$

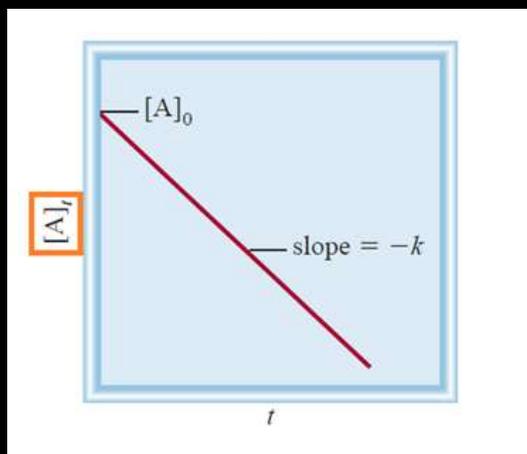
ou

$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \cdot \int_0^t dt$$

Determinação gráfica do valor de k (ordem 0)

- Reação de ordem zero



$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

$$[A]_t = (-k)(t) + [A]_0$$

$$y = m x + b$$

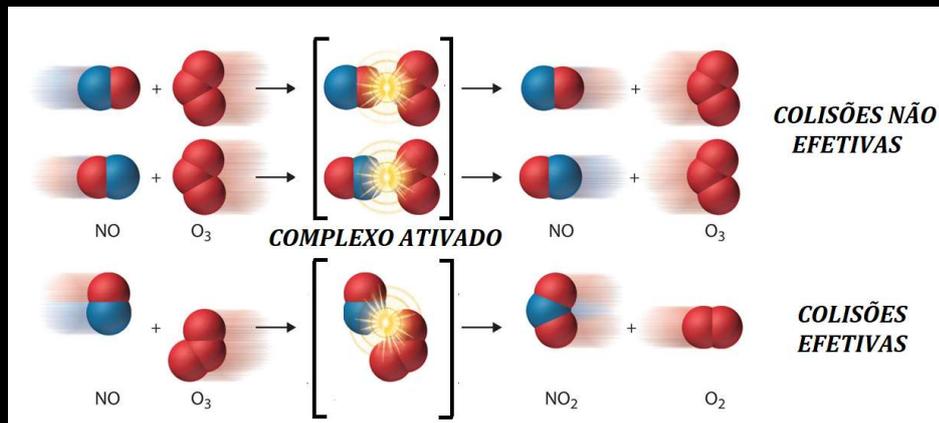
k é a inclinação da curva!!

	Ordem da reação		
	0	1	2
Lei de velocidade	Velocidade = k_r	Velocidade = $k_r[A]$	Velocidade = $k_r[A]^2$
Lei de velocidade integrada	$[A]_t = -k_r t + [A]_0$	$[A]_t = [A]_0 e^{-k_r t}$	$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + k_r t [A]_0}$ $\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k_r t$
Gráfico para determinar a ordem			
Inclinação da reta	$-k_r$	$-k_r$	k_r
Meia-vida	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k_r}$ (não usado)	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_r} \approx \frac{0,693}{k_r}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k_r [A]_0}$ (não usado)

Teoria das colisões

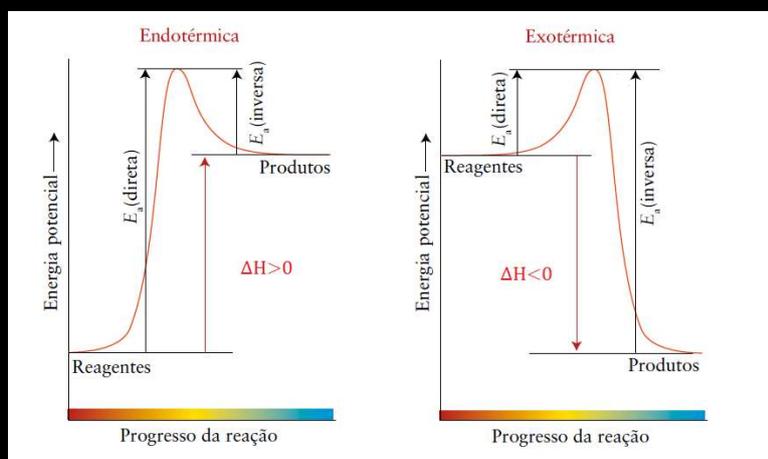
1. Para que um produto seja formado, os reagentes deve “colidir” entre si para formar um estado intermediário chamado de **COMPLEXO ATIVADO**

2. As colisões devem ser **efetivas** (orientação e energia) para conversão a produtos



Teoria das colisões

3. As moléculas reagentes devem ter energia cinética suficiente para que as ligações se quebrem e a colisão leve à geração dos produtos. Essa energia, é chamada de **ENERGIA DE ATIVAÇÃO (E_a)**



O que é mais fácil (e leva menos tempo), pular o meio fio (10 cm) ou um muro de 10 m??

Quanto maior o valor de E_a , mais lenta a reação!

Fatores que influenciam a velocidade da reação

- Existem quatro **fatores** importantes que **afetam** a velocidade das reações:

- a **concentração** dos reagentes
- o **estado físico** e **área superficial** dos reagentes
- a **temperatura** na qual a reação ocorre
- a presença de um **catalisador**



Influência da concentração na velocidade

Onde você esperaria que houvesse maior chance de colisões??



↑ [concentração]
↑ n° colisões
↑ velocidade da reação

Influência do estado físico e área superficial na velocidade

Qual deve se enferrujar mais rápido?



Qual deve queimar mais rápido ?



Em qual caso a dissolução é mais rápida?



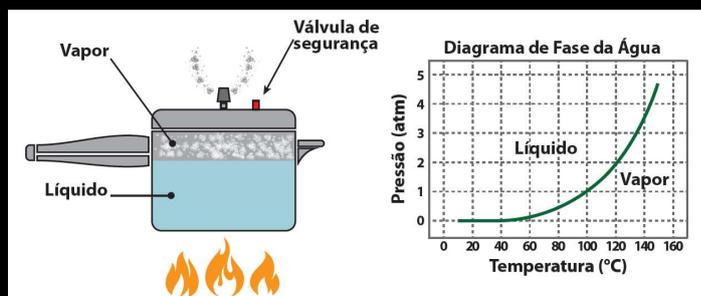
↑ superfície de contato
↑ velocidade da reação

Influência da temperatura na velocidade

Por que os alimentos duram mais tempo na geladeira / freezer?



Por que os alimentos cozinham mais rápido em uma panela de pressão?



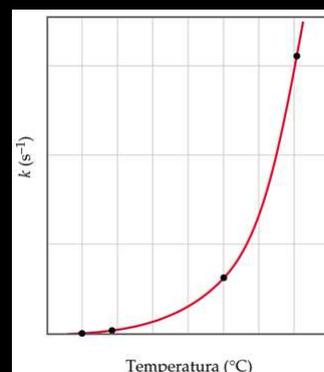
↑ temperatura
↑ n° colisões
↑ velocidade da reação

Temperatura X Velocidade da reação

- Uma vez que a lei da velocidade não contém nenhum termo de temperatura, a constante de velocidade deve depender da temperatura



Temperature (°C)	k (/s)
45.0	4.8×10^{-4}
50.0	8.8×10^{-4}
55.0	1.6×10^{-3}
60.0	2.8×10^{-3}



Equação de Arrhenius

- Uma vez que a lei da velocidade não contém nenhum termo de temperatura, a constante de velocidade deve depender da temperatura

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

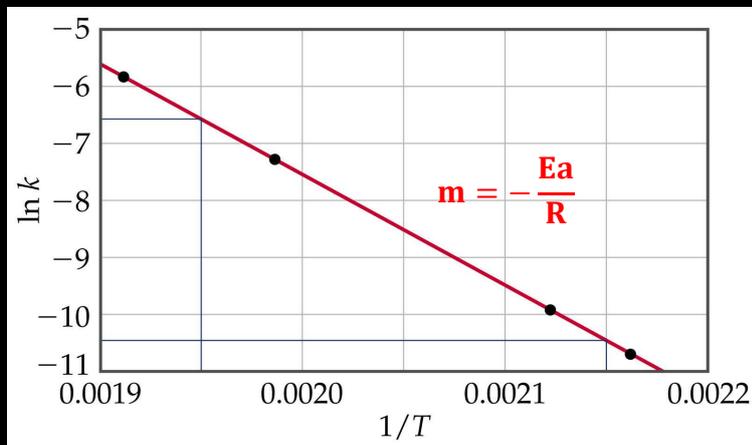
- k é a constante de velocidade
- A é chamada de fator de frequência (probabilidade de uma colisão favorável)
- E_a é a energia de ativação
- R é a constante dos gases (8,314 J/K mol)
- T é a temperatura em K

- Tanto A como E_a são específicos para uma determinada reação.

Determinação gráfica da E_a

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

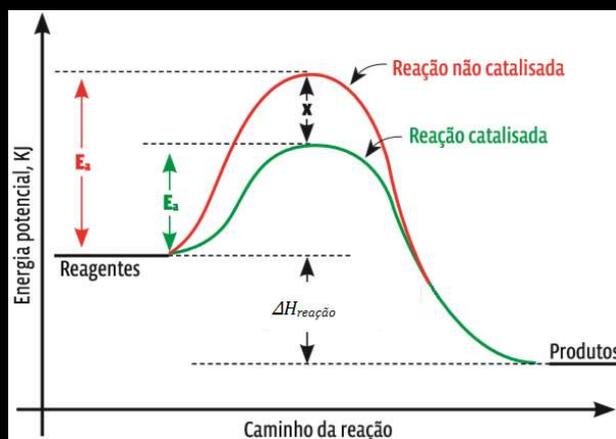
↓ ↓ ↓ ↓
y = m x + b



$-E_a/R$ é a inclinação da curva!!

Influência de Catalisadores na velocidade

• **Catalisadores:** São substâncias que aceleram uma reação, criando um caminho alternativo para que a **energia de ativação seja menor**

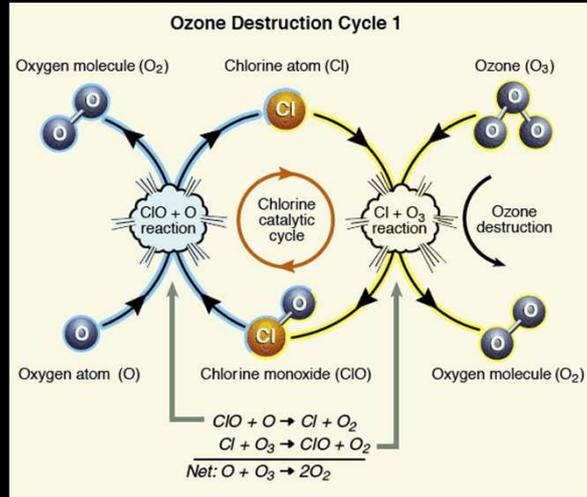
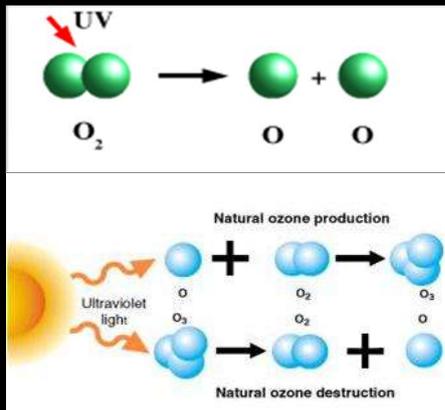


• Os catalisadores **NÃO** são consumidos durante uma reação

Catálise homogênea

- Reagentes e catalisador estão na mesma fase

Ex: CFC e a camada de ozônio

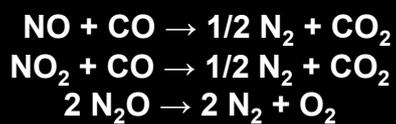


Catálise Heterogênea

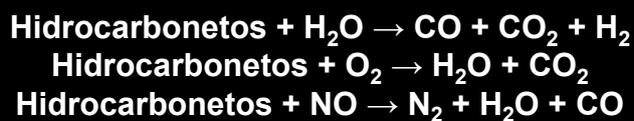
- Reagentes e catalisador estão em fases diferentes

Ex: catalisador automotivo

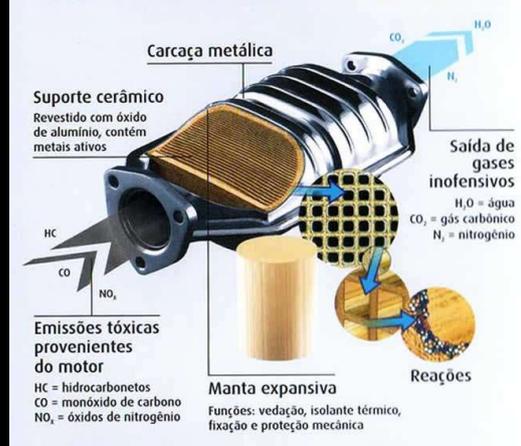
- Catalisador de redução (Rh, Pt)



- Catalisador de oxidação (Pd, Mo)

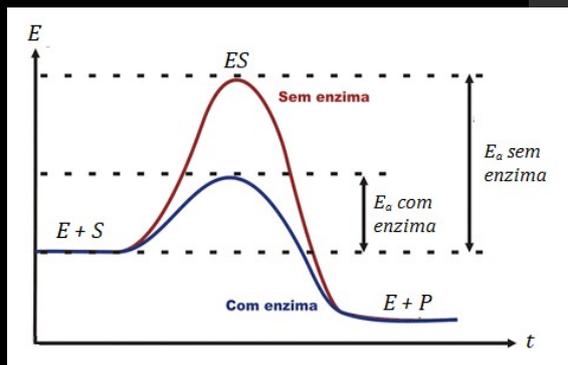
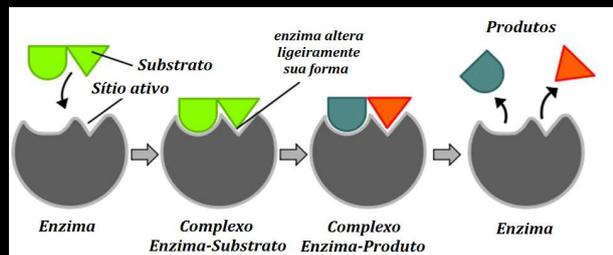
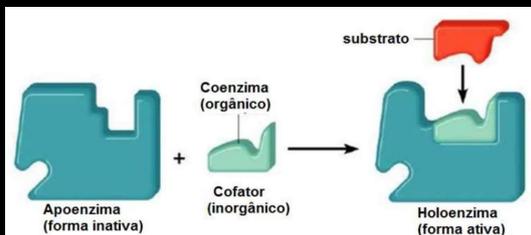


Entenda como funciona o Catalisador



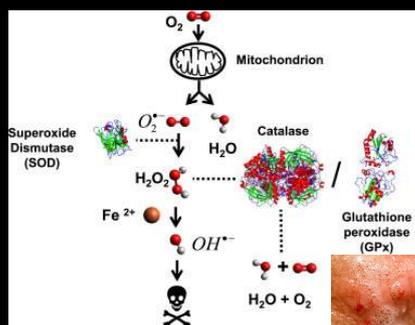
Catálise Enzimática

- Modelo de Chave-Fechadura (alta especificidade)

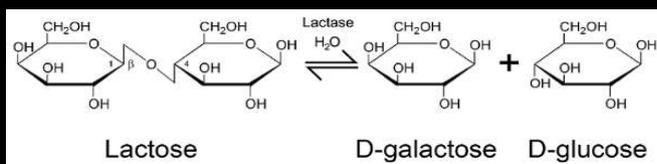


Catálise enzimática no organismo

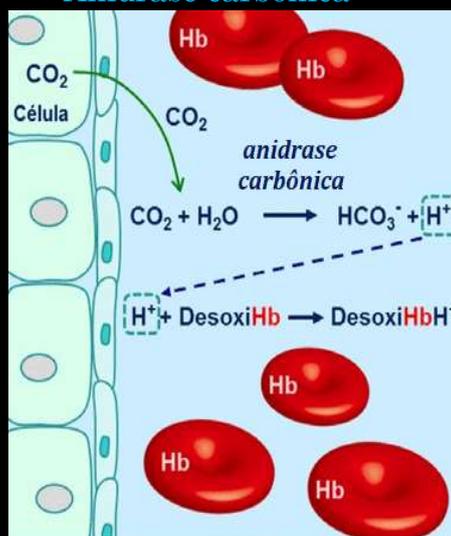
Catalase



Lactase



Anidrase carbônica



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**
- Algumas reações ocorrem em uma **única etapa**:



- Outras, ocorrem em **múltiplas etapas elementares**:



Intermediário de reação: Br_2NO

Intermediário de
reação: Br_2NO



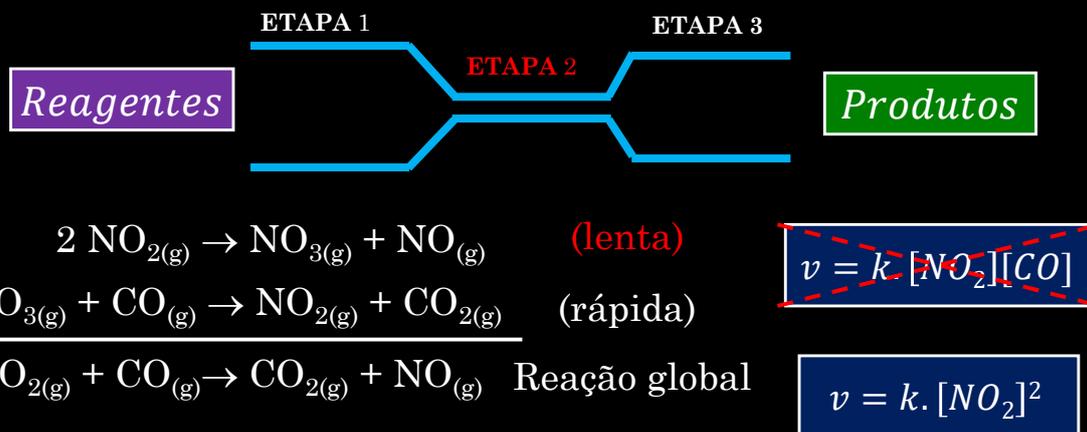
Mecanismos de reação: molecularidade

- A **lei de velocidade** para uma etapa elementar é dada por sua **molecularidade**
- **Molecularidade**: é o número de moléculas reagents envolvidas em uma etapa elementar
 - **Unimolecular**: uma molécula na etapa elementar (processos de 1ª ordem)
 - **Bimolecular**: duas moléculas na etapa elementar (processos de 2ª ordem)
 - **Termolecular**: três moléculas na etapa elementar (processos de 3ª ordem)
- Não é comum vermos processos termoleculares (estatisticamente improvável)

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

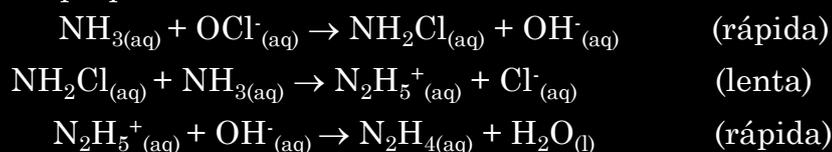
Lei de velocidade (Reações não elementares)

- A etapa determinante da velocidade é a **etapa lenta**

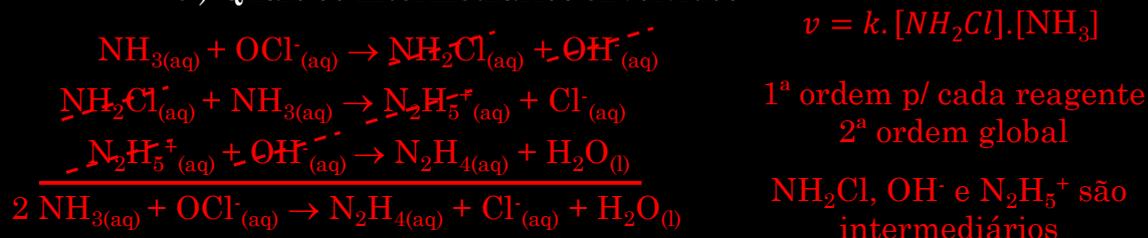


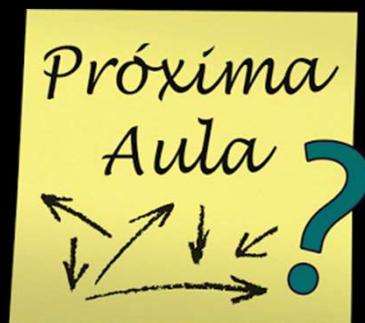
Exercício em aula

A hidrazina (N_2H_4) é produzida pela reação de Raschig, através do seguinte mecanismo proposto:



- Determine:
- A equação química global balanceada
 - A equação da velocidade para essa reação e as ordens
 - Quais os intermediários envolvidos





Equilíbrio Químico