

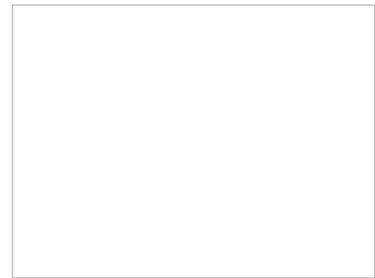


Instituto de Química – USP

QFL 0450

Química Geral e Orgânica para Biomedicina

**Cinética de reação e
Estado de transição**



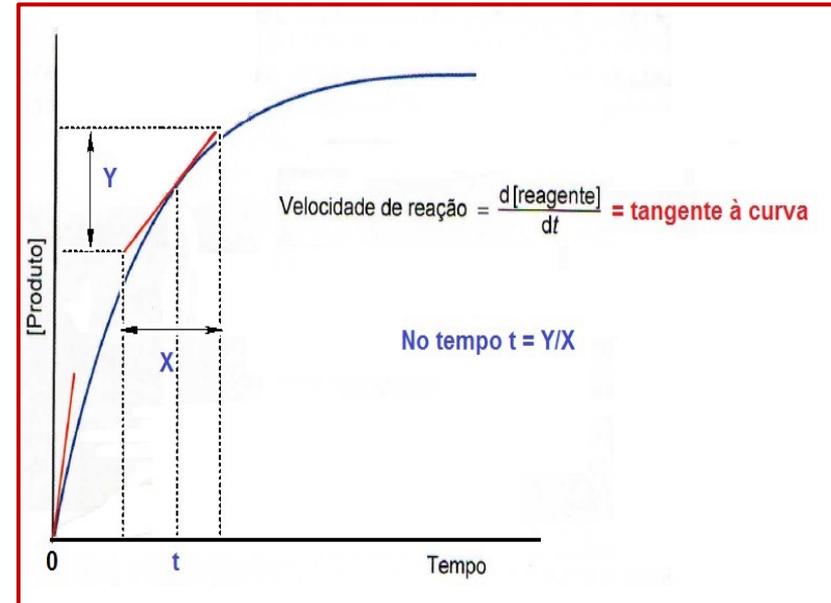
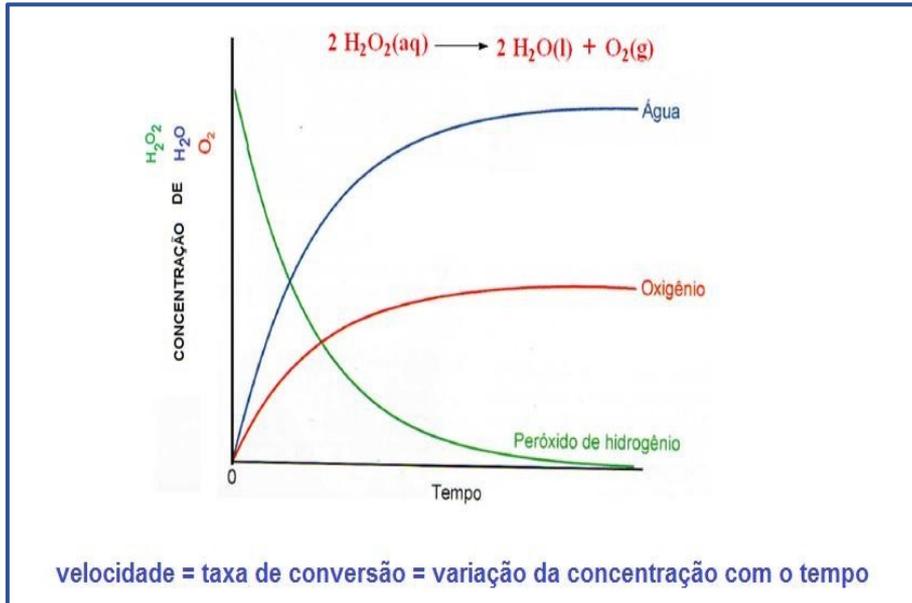


Estudo de quão rápido os **reagentes** são transformados em **produtos** ou quão rápido os produtos são formados



Além de informações sobre a velocidade com que as reações ocorrem, a cinética também lança luz sobre o mecanismo da reação (exatamente como a reação ocorre).

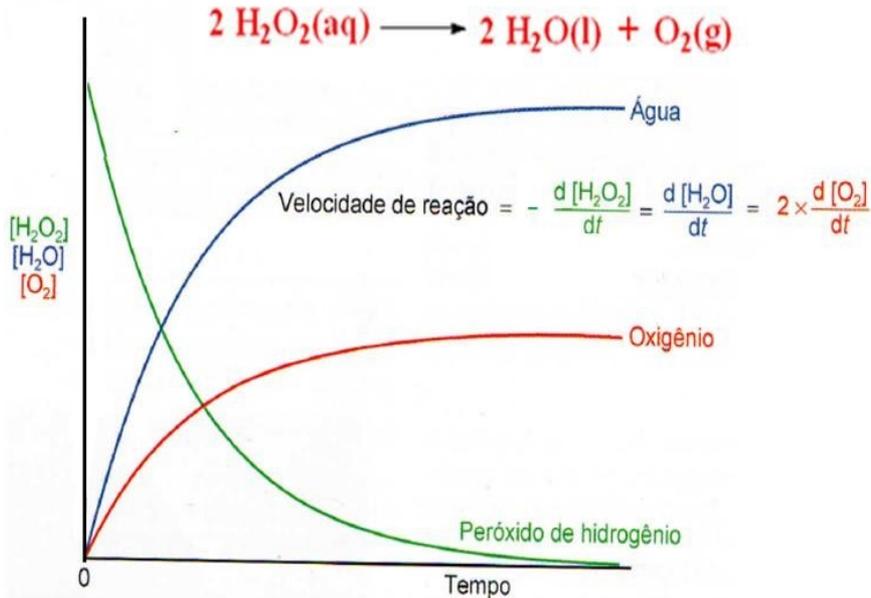
Exemplo



$$V = k[A]^x[B]^y$$

x e y = ordem da reação em relação a cada reagente

x e y = números inteiros (0, 1, 2, etc) ou fracionados



A ordem global da reação é igual a soma das ordens para cada reagente



Fatores que afetam a cinética de reação

- Temperatura
- Pressão
- Concentração
- Catalisador



temperatura, pressão e concentração
dominam os parâmetros de frequência de
colisão molecular



O número de colisões efetivas depende da quantidade de energia envolvida, do número total de colisões e da orientação

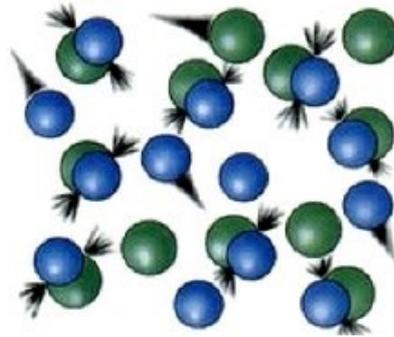
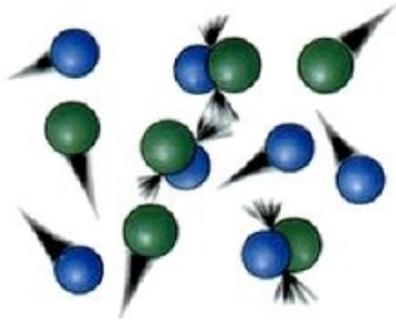
$$V = k[A]^x[B]^y = Z\rho e^{\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right)}$$

Z = frequência de colisão

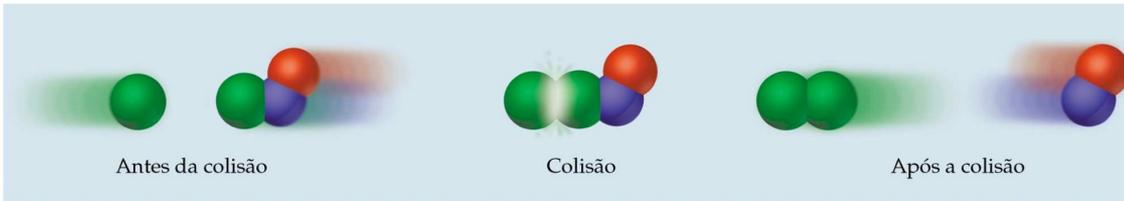
ρ = fator estérico (orientação)



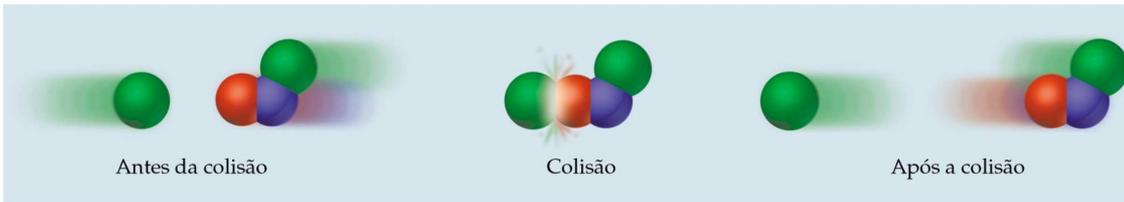
Teoria de colisão



Z
frequência



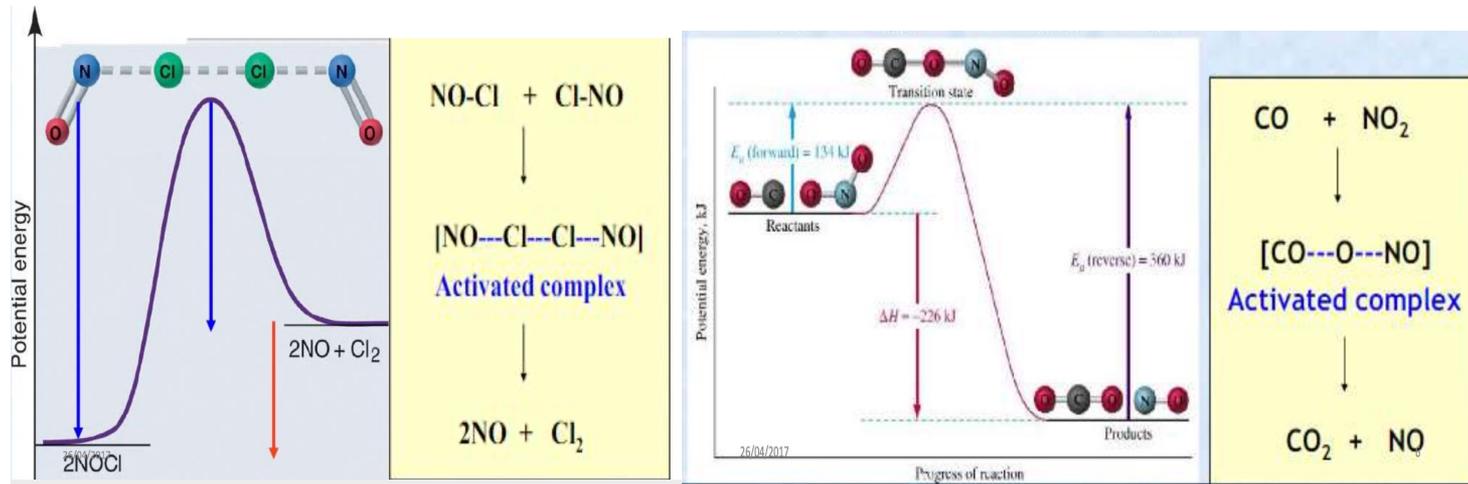
(a) Colisão eficiente



(b) Colisão ineficiente

ρ
orientação

- 1930, Eyring, Evans e Polanyi: explica as velocidades de reação de reações químicas.
- *Transition state theory* (TST) assume um tipo especial de equilíbrio químico (quase-equilíbrio) entre reagentes e um complexo ativado (**estado de transição**).
- O *estado de transição* é uma estrutura intermediária (mas não um “composto intermediário”) em equilíbrio com reagentes e produtos.





Teoria da colisão:

Explica a velocidade das reações químicas

1. Moléculas precisam colidir para reagir
2. Moléculas precisam possuir um mínimo de energia cinética
3. Moléculas precisam ter uma orientação correta para resultar em reação

$$\text{Rate} \propto \frac{\text{Number of effective collisions}}{\text{time}}$$

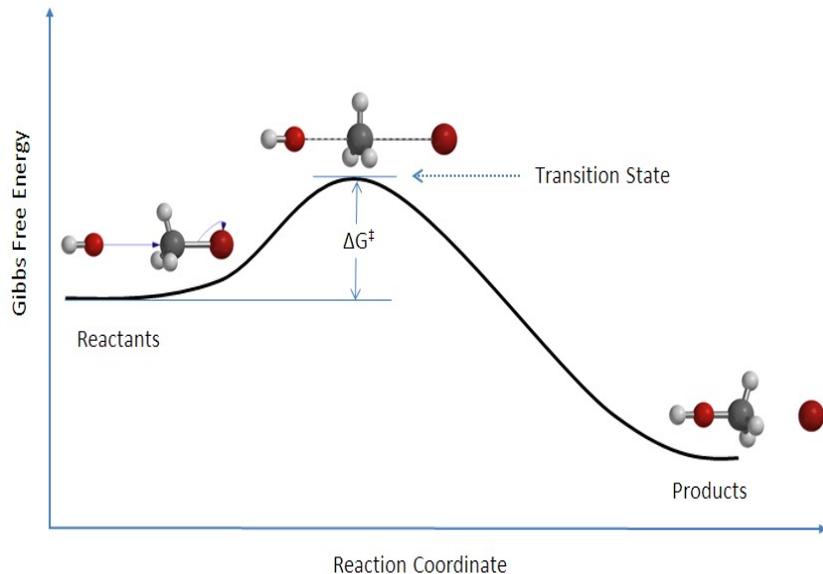


Teoria da colisão:

Explica a velocidade das reações químicas

- Moléculas precisam colidir para reagir
- Moléculas precisam possuir um mínimo de energia cinética
- Moléculas precisam ter uma orientação correta para resultar em reação

$$\text{Rate} \propto \frac{\text{Number of effective collisions}}{\text{time}}$$



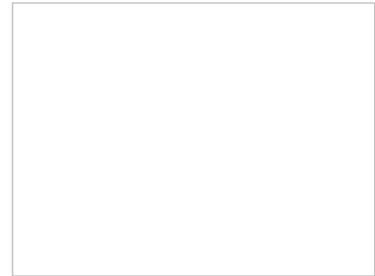
Teoria do estado de transição:

- Define a energia de ativação de uma reação
- Define as características do complexo ativado



Energia de Ativação

- Energia mínima necessária para uma reação química ocorrer.
- Uma energia de ativação baixa significa que uma reação irá ocorrer rapidamente, enquanto que uma energia de ativação elevada significa que a reação irá ocorrer lentamente.
- Mede a diferença de energia entre os reagentes e o estado de transição.





Características do complexo ativado (estado de transição, ET[#]):

1. Instável
2. Energia potencial é maior do que reagentes ou produtos
3. Decompõe em reagentes ou produtos – **equilíbrio químico**

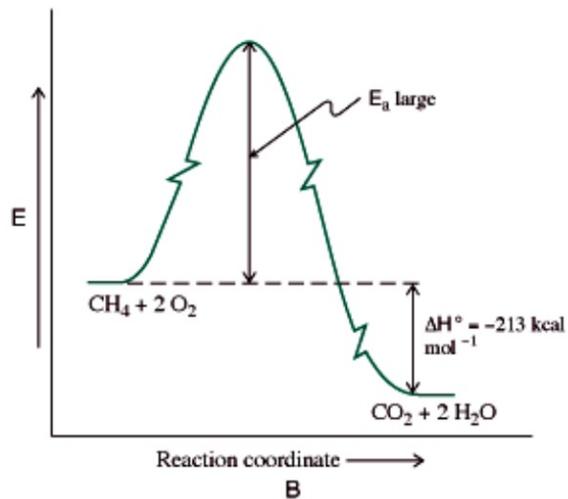
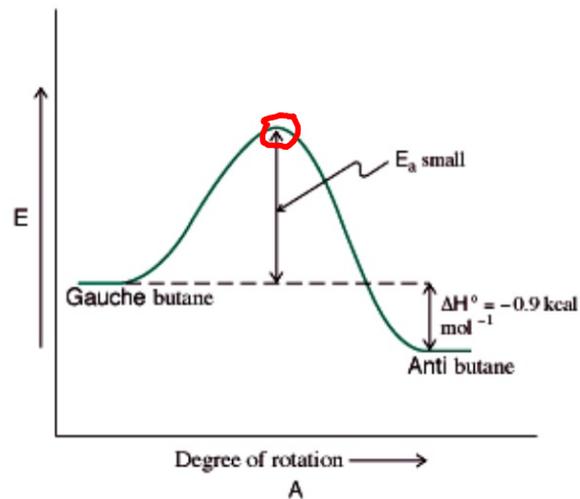
Van't Hoff: $\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \rightarrow K = e^{\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right)} e^{\left(-\frac{\Delta H^\#}{RT}\right)}$

Equação de Arrhenius:

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

Energia de ativação (E_a):

Diferença de energia entre o ET[#] e reagentes (E_a avanço) ou de produtos (E_a reverso)



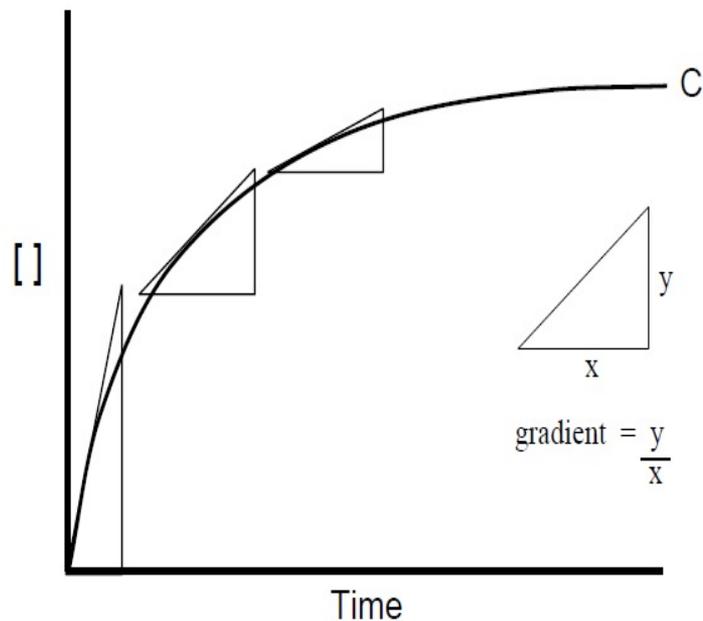
Alta E_a está relacionada com o fato que a quebra da ligação precede a formação da ligação.

É possível determinar a estrutura do estado de transição?



Como determinar a velocidade de reação

- a velocidade da reação é determinada pela inclinação (tangente) da curva de mudança de concentração de reagente ou de produto
- a inclinação no começo dá a velocidade inicial (v_0)
- a inclinação diminui a medida que a reação procede (desaceleração)



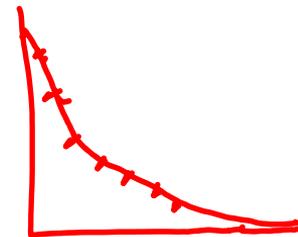
$$V = \frac{\partial[R]}{\partial t} = \frac{\partial[P]}{\partial t}$$

Unidade = mol x L⁻¹ x s⁻¹



Nesta reação, a concentração de clorobutano, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, foi medida a vários tempos, t .

Time, t (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (M)
0.0	0.1000
50.0	0.0905
100.0	0.0820
150.0	0.0741
200.0	0.0671
300.0	0.0549
400.0	0.0448
500.0	0.0368
800.0	0.0200
10,000	0



Exemplo

Time, $t(s)$	$[C_4H_9Cl]$ (M)	Average Rate (M/s)
0.0	0.1000	
50.0	0.0905	-1.9×10^{-4}
100.0	0.0820	-1.7×10^{-4}
150.0	0.0741	-1.6×10^{-4}
200.0	0.0671	-1.4×10^{-4}
300.0	0.0549	-1.22×10^{-4}
400.0	0.0448	-1.01×10^{-4}
500.0	0.0368	-0.80×10^{-4}
800.0	0.0200	-0.560×10^{-4}
10,000	0	



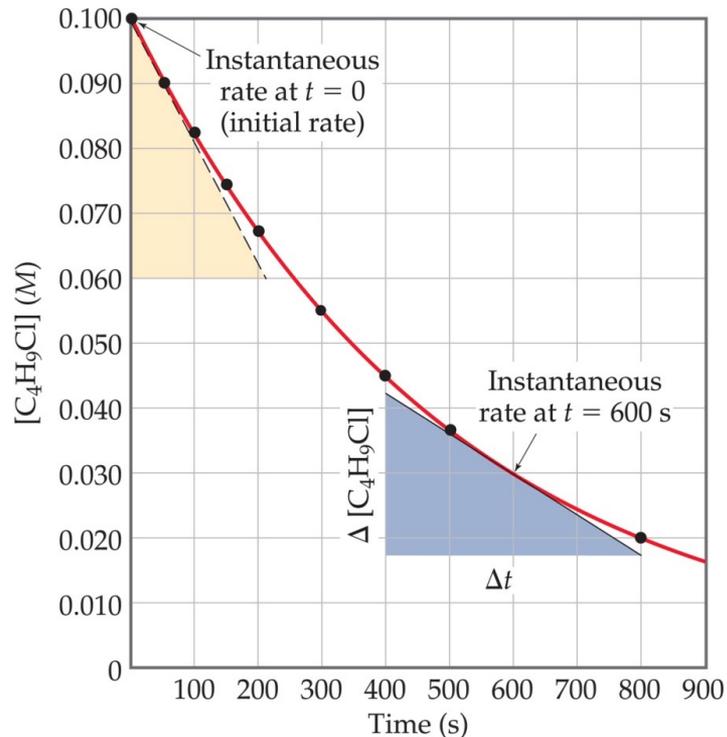
diminui



$$\text{average rate} = \frac{\Delta [C_4H_9]}{\Delta t} = \frac{0.1000 - 0.0905 \text{ M}}{50.0 - 0.0 \text{ s}}$$



- Um gráfico de concentração versus tempo para esta reação produz uma curva como esta.
- A inclinação de uma linha tangente à curva em qualquer ponto é a taxa instantânea naquele momento.



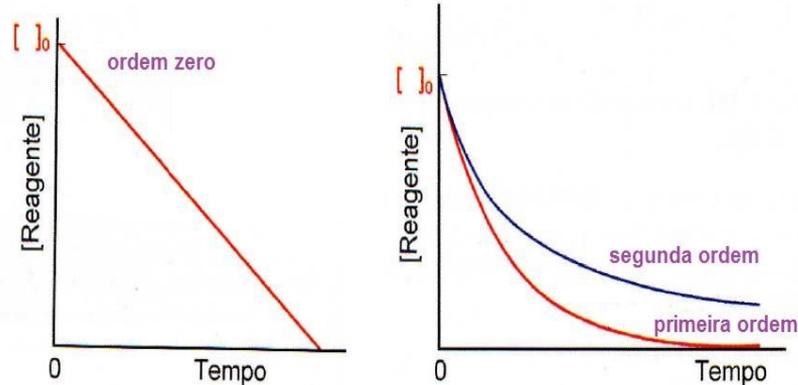
- A ordem da reação indica a dependência da sua velocidade em relação a concentração de seus reagentes.
- Ela é definida como a somatória dos expoentes das concentrações na lei de velocidade.
- Não deve ser confundida com a estequiometria da reação

$$\text{Ordem Zero} \quad \frac{\partial[A]}{\partial t} = k_0[A]^0$$

$$\text{Primeira Ordem} \quad \frac{\partial[A]}{\partial t} = k_1[A]^1$$

$$\text{Segunda Ordem} \quad \frac{\partial[A]}{\partial t} = k_2[A]^2 \quad \frac{\partial[A]}{\partial t} = k_2[A]^1[B]^1$$

- 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.





lenta



ESTA É A EQUAÇÃO DA VELOCIDADE DA REAÇÃO

$$\text{velocidade} = k_1[(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}]$$



**É A ORDEM DE UMA REAÇÃO COM RELAÇÃO A UM DOS REAGENTES,
QUANDO OS OUTROS ESTÃO EM EXCESSO**



se para esta reação a expressão da velocidade for:

$$\text{velocidade da reação} = k [A] \cdot [B]$$

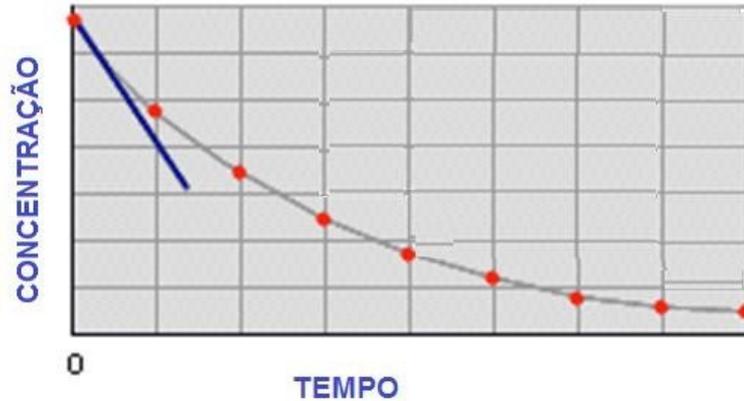
se a velocidade de reação for determinada variando-se a [A] e mantendo [B] muito maior (excesso)

$$\text{velocidade da reação} = k' [A] \text{ em que } k' = k [B]$$

esta reação será de **PSEUDO PRIMEIRA ORDEM** com relação a A

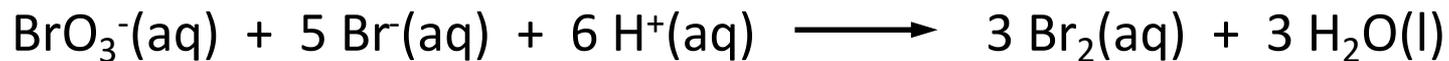


- ❖ Método da velocidade Inicial
- ❖ Uso de equações de velocidades integradas



EM LUGAR DE TRAÇAR A TANGENTE, ESCOLHER UM INTERVALO EM QUE :

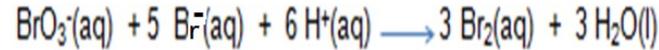
$$\Delta [] < 10\% []_{\text{INICIAL}}$$



Considere os seguintes dados de concentração de reagentes e de velocidade inicial, obtida a partir da curva de variação da concentração de BrO_3^- em função do tempo

exp.	$[\text{BrO}_3^-](\text{aq})$	$[\text{Br}](\text{aq})$	$[\text{H}^+](\text{aq})$	Veloc inicial (mol/L.s)
1	0,10	0,10	0,10	$1,2 \times 10^{-3}$
2	0,20	0,10	0,10	$2,4 \times 10^{-3}$
3	0,10	0,30	0,10	$3,6 \times 10^{-3}$
4	0,20	0,10	0,20	$9,6 \times 10^{-3}$

Exemplo



$$\text{velocidade de consumo de } \text{BrO}_3^- = - \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-] [\text{H}^+]^2$$

Qualquer um dos experimentos gera um valor de k

Exemplo:

$$(2,4 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{s}}) = k \times (0,20 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) \times (0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) \times (0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^2$$

$$k = 12 \left(\frac{\text{L}^3}{\text{mol}^3 \times \text{s}} \right)$$



Velocidade integrada

Ordem da reação	Equação da velocidade	Velocidade integrada	Meia-vida
Ordem zero	$\frac{\partial[V]}{\partial t} = k_0[A]^0$	$[A]_t = [A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
Primeira ordem	$\frac{\partial[V]}{\partial t} = k_1[A]^1$	$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$ ou $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$
Segunda ordem	$\frac{\partial[V]}{\partial t} = k_2[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$
Pseudo primeira ordem	$\frac{\partial[V]}{\partial t} = k_2[A]^1[B]^1$ com B em excesso	$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k't$ ou $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k't$ Onde $k' = k[B]_0$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{0,693}{k'}$

Meia-vida é o tempo que a concentração de um reagente leva para diminuir para a metade do seu valor inicial.

A seguinte reação:

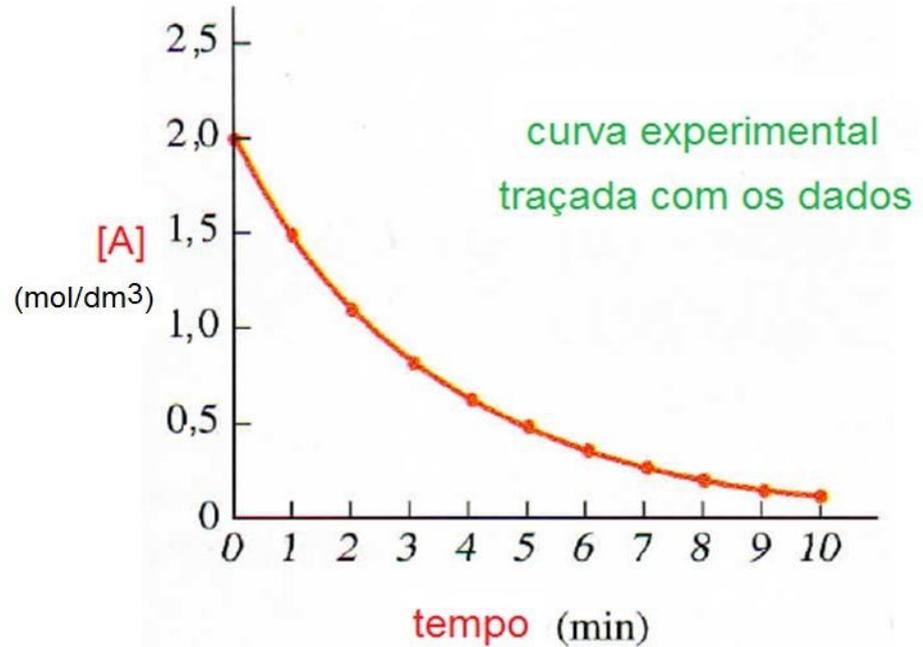


foi efetuada a uma determinada temperatura.

À medida que a reação prosseguia, a concentração do reagente A foi determinada, em tempos bem definidos. Os dados coletados foram tabelados e constam do slide seguinte. Com base nesses dados, determine a ordem dessa reação

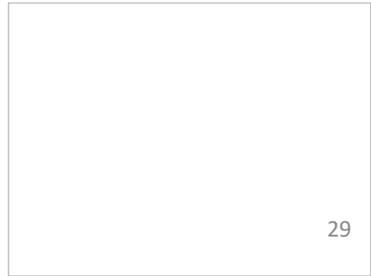
Dados Experimentais

tempo (min)	[A]	ln [A]	1/[A]
0,00	2,000	0,693	0,5000
1,00	1,488	0,397	0,6720
2,00	1,107	0,102	0,9033
3,00	0,823	-0,195	1,22
4,00	0,612	-0,491	1,63
5,00	0,455	-0,787	2,20
6,00	0,338	-1,085	2,95
7,00	0,252	-1,378	3,97
8,00	0,187	-1,677	5,35
9,00	0,139	-1,973	7,19
10,00	0,103	-2,273	9,71



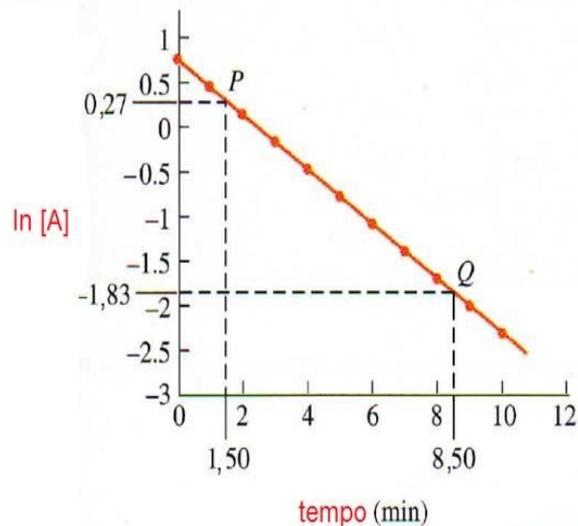


- A dependência da concentração com o tempo é uma exponencial
- Portanto, a ordem da reação **não pode ser zero**, para a qual esperar-se-ia uma reta em que a constante de velocidade é a tangente.
- Porém, a reação pode ser **de primeira ou segunda ordem**.
- Para decidir esta questão, serão construídos os gráficos para verificação da relação linear





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

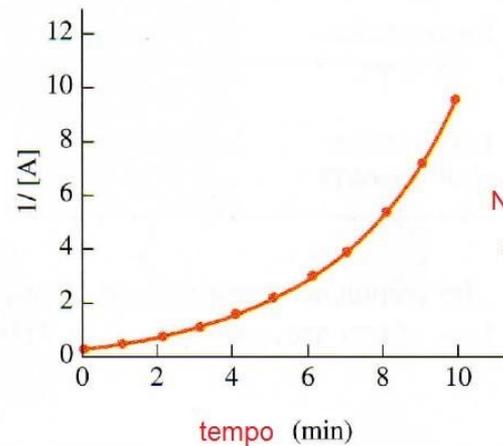


$$k = \frac{(-1,83) - (0,27)}{8,50 - 1,50}$$

sendo $a=1$

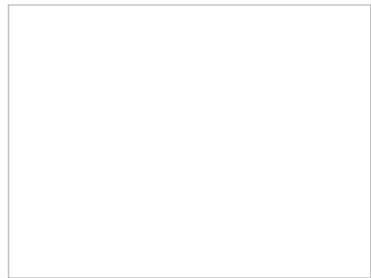
$$k = 0,300 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 0,693 / 0,300 \text{ min}^{-1} = 2,31 \text{ min}$$



Não é reação de segunda ordem

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





Ordem	zero	primeira	segunda
Equação integrada	$[A]_t = [A]_0 - kt$	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
[A] em função de t	RETA	CURVA	CURVA
ln[A] em função de t	CURVA	RETA	CURVA
1/[A] em função de t	CURVA	CURVA	RETA