

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 e os fatores que a controlam.

OBJETIVOS: Compreender as reações químicas em sua evolução macroscópica e microscópica (reações químicas no nível molecular)

Parametrizar os sistemas reativos com definição da ordem de reação, constantes de velocidade, tempos de meia vida, estabelecendo mecanismos e cálculo de rendimentos.

Fatores que afetam a velocidade de reações

- Existem quatro fatores importantes que afetam as velocidades das reações:
 - Estado físico dos reagentes e a fase de reação,
 - As concentrações dos reagentes e sua mobilidade,
 - A temperatura na qual a reação ocorre (T)
 - 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).

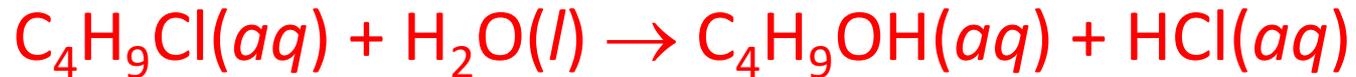
$$\text{Velocidade média em relação a A} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

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

Velocidades de reações

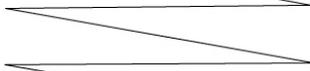
Variação da concentração com o tempo

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		

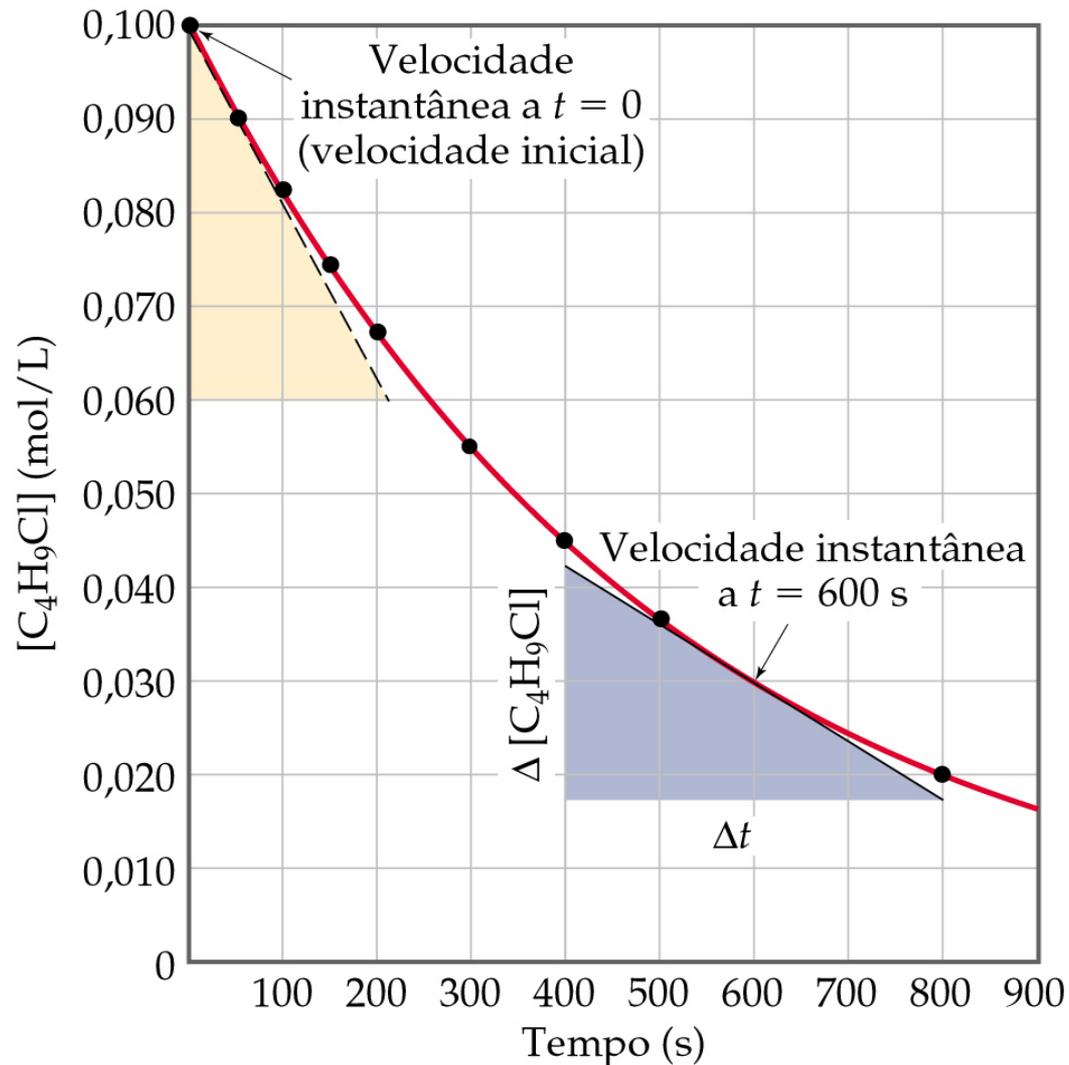
Observe a queda da velocidade média de reação com o tempo de reação

Velocidades de reações

Variação da concentração com o tempo

- Podemos calcular a velocidade média em termos do desaparecimento do reagente 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



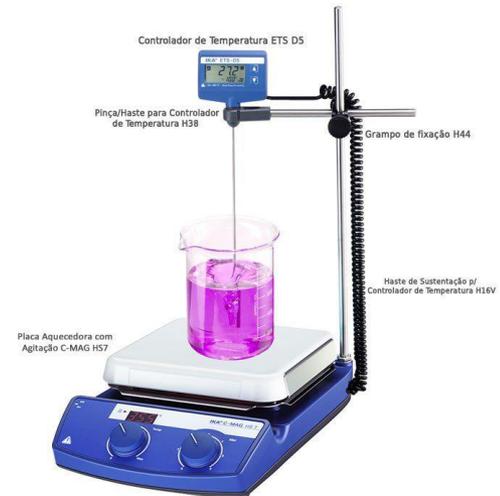
sabemos que

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

- Em geral, para $aA + bB \rightarrow cC + dD$

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

Obs: Estamos considerando um sistema com volume e temperatura constante



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

Obs: Discutir a reação iônica acima em meio aquoso com formação de um produto gasoso.

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.

$$\text{Velocidade} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

Quais são as unidades de k ??

Velocidade: mol/L.tempo
Conc.: mol/L
 k : L/mol.tempo
Assim: k : $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$

Concentração e velocidade

Expoentes ou Ordem de Reação 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. Os coeficientes estão relacionados com o possível mecanismo de reação (conjunto de etapas elementares pelos quais a reação se desenvolve)

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 na velocidade medida.
- Uma reação é de primeira ordem se, ao dobrarmos a concentração, a velocidade dobra.
- Uma reação é de ordem n se, ao dobrarmos a concentração, a velocidade aumentar no fator de 2^n .
- Observe que a constante de velocidade k 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

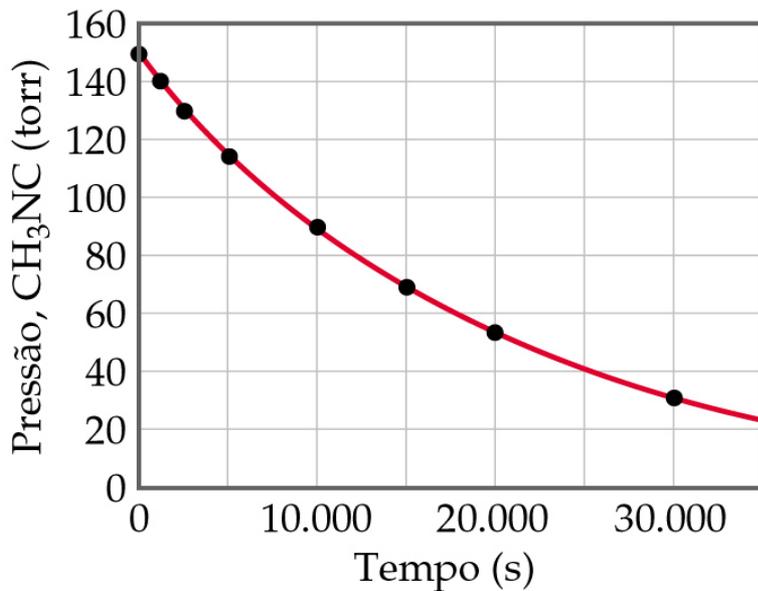
Reações de primeira ordem

- 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 .

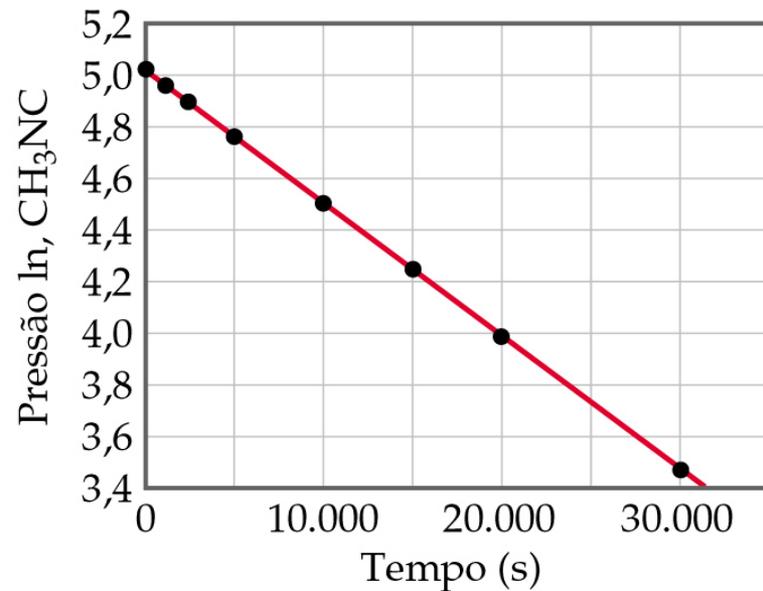
Variação da concentração com o tempo

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

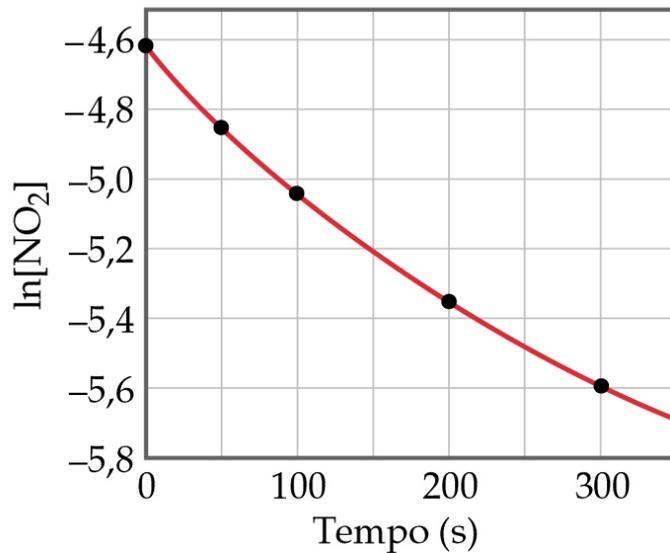
$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

- 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.

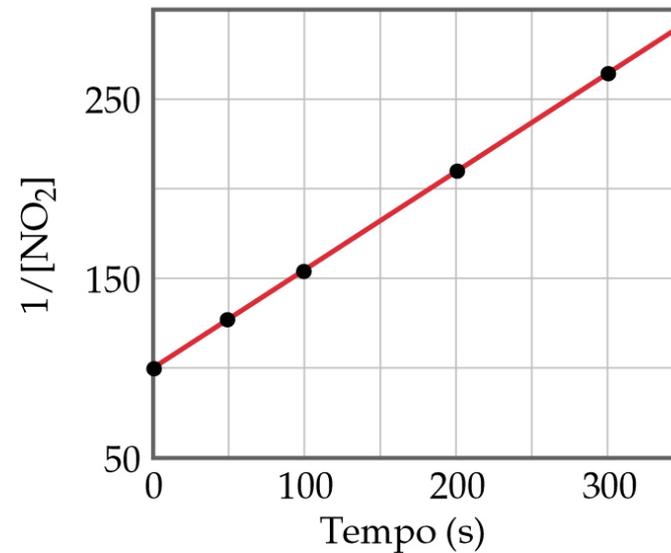
Variação da concentração com o tempo

Reações de segunda ordem

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



(a)



(b)

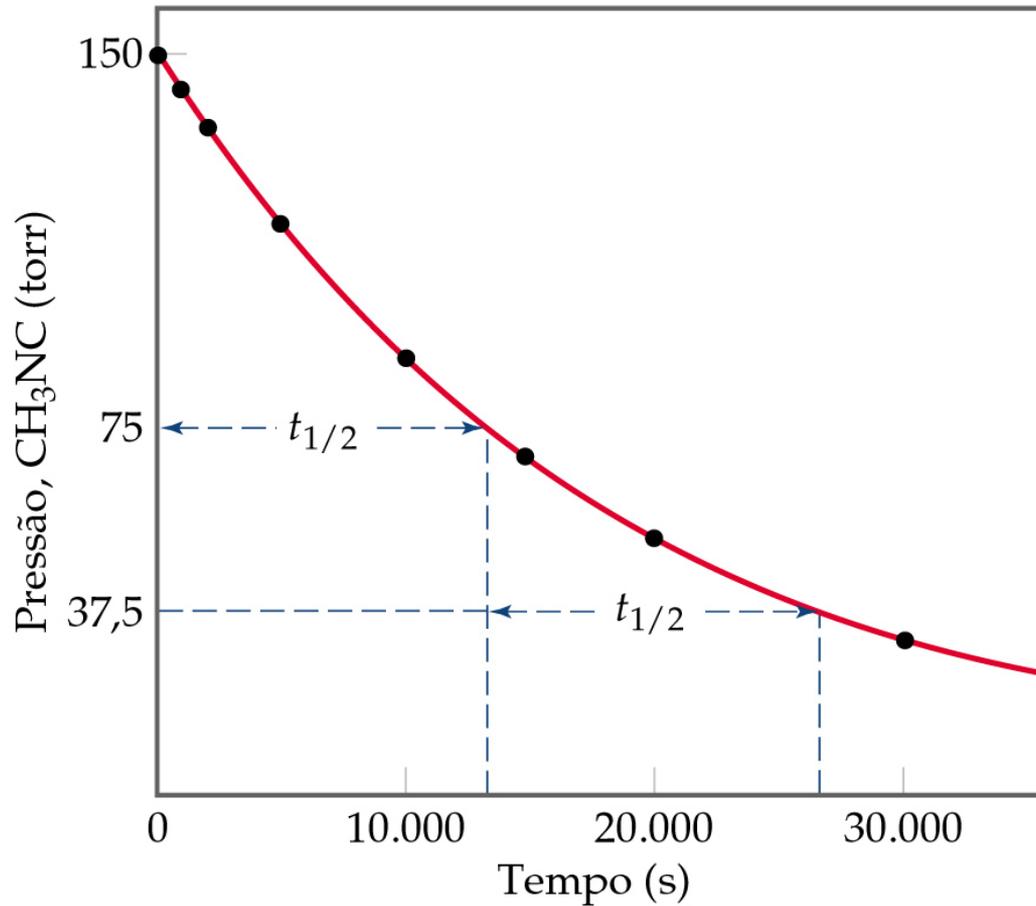
Variação da concentração com o tempo

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,

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

Varição da concentração com o tempo



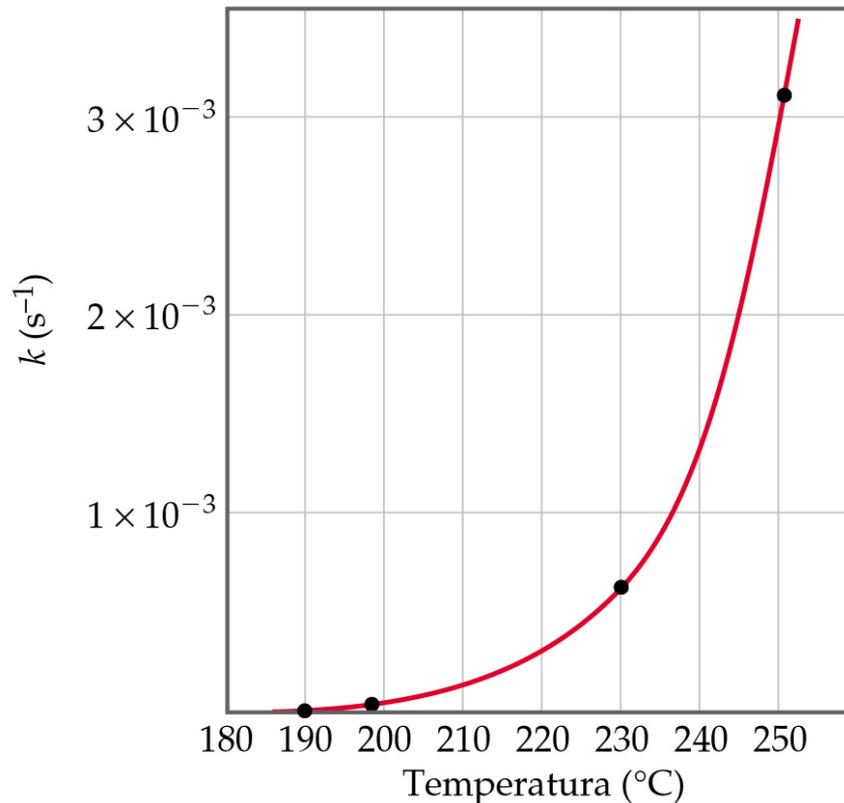
Variação da concentração com o tempo

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



Conclusão: Existe um aumento exponencial da constante k com a temperatura e por tanto da velocidade que é proporcional a k .

Qual será a razão deste comportamento? O que explica este comportamento?

Temperatura e velocidade

Energia de ativação (E_a)

- Teoria de 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 corresponde a energia mínima necessária para proceder a reação química.

Temperatura e velocidade

Energia de ativação

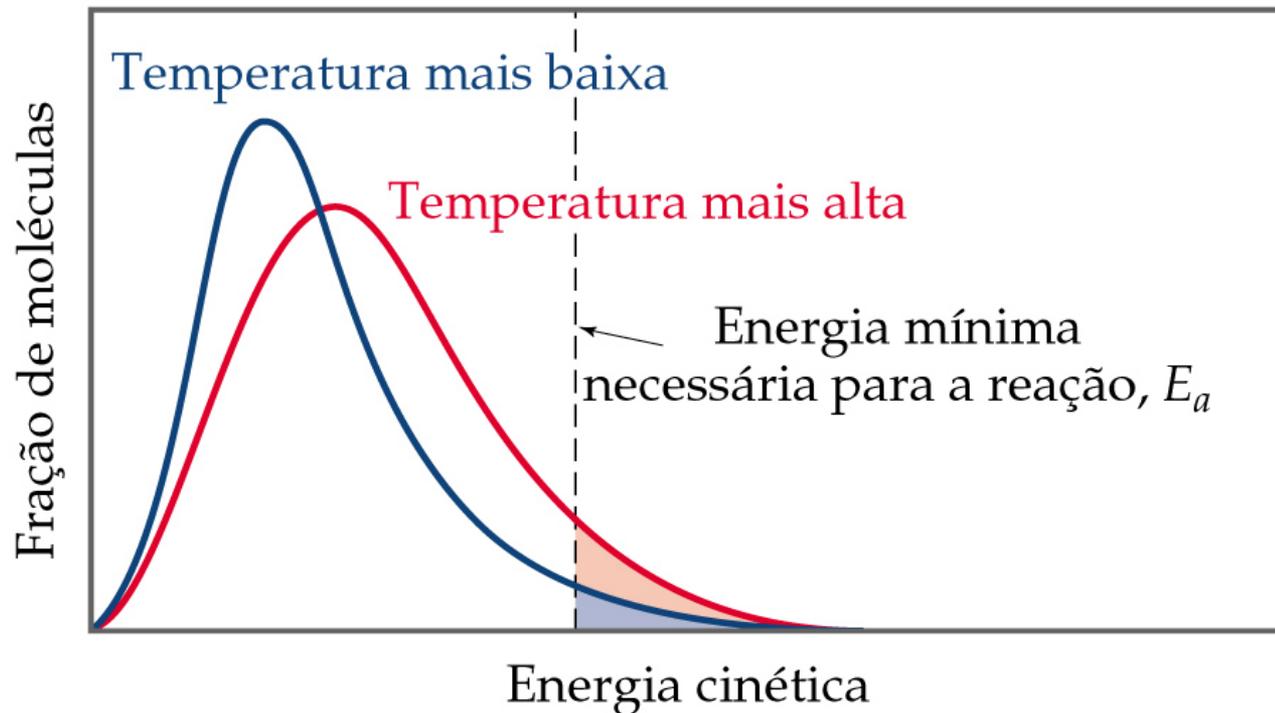
- Como uma molécula de reagente adquire energia suficiente para superar a barreira de energia de ativação?
- A partir da teoria cinética molecular, sabemos que, à medida que a temperatura aumenta, a velocidade média das moléculas e a energia cinética aumenta.
- Podemos mostrar que a fração de moléculas, f , com energia igual ou maior do que E_a é proporcional ao fator de Boltzmann

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

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

Temperatura, velocidade molecular e energia cinética

Energia de ativação



Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Temperatura e velocidade

Equação de Arrhenius

- A variação da constante de velocidade de reação com a temperatura absoluta (T) é descrita pela 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.

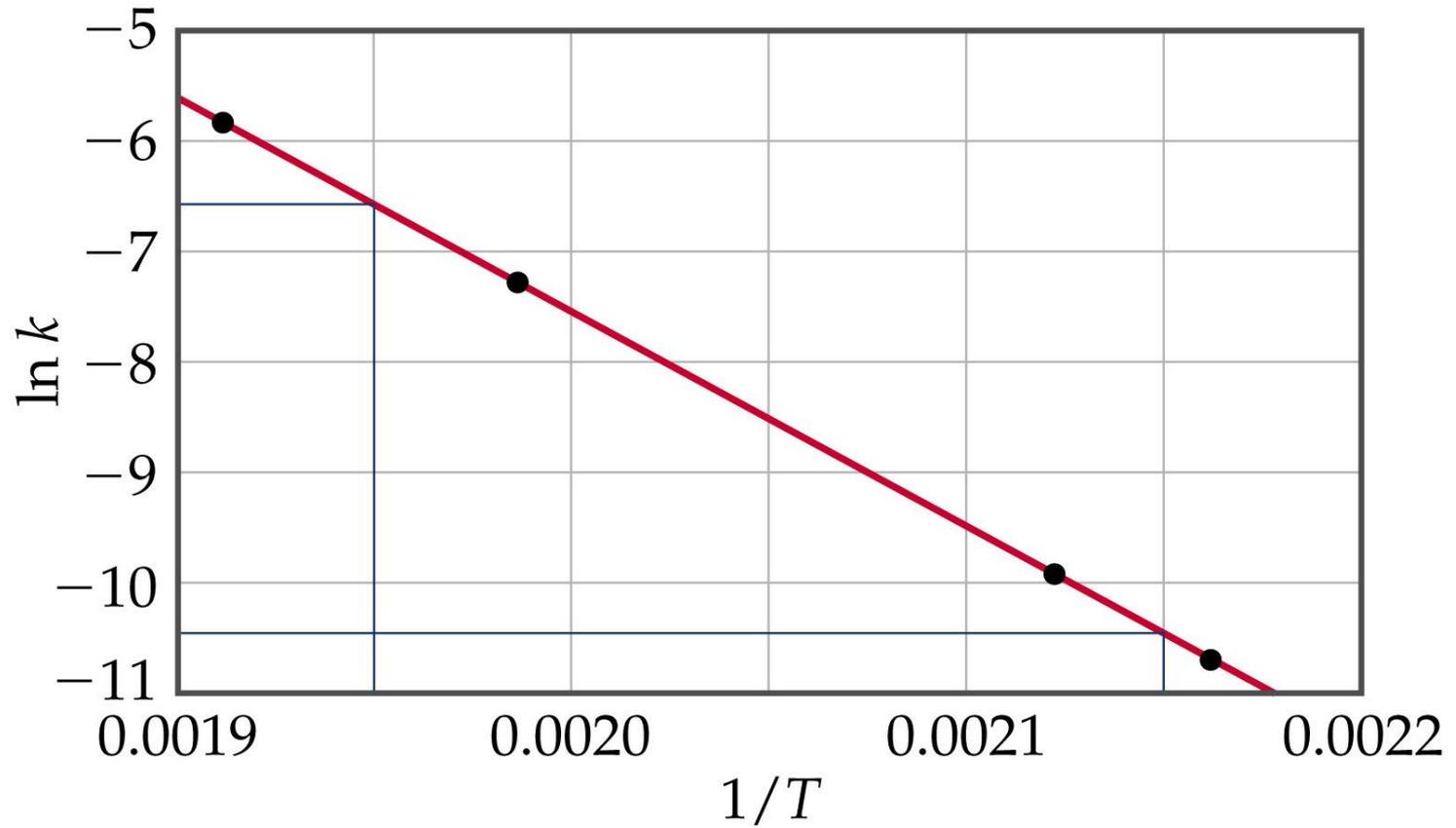
Determinando a energia de ativação

- Se tivermos um bom conjunto de 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

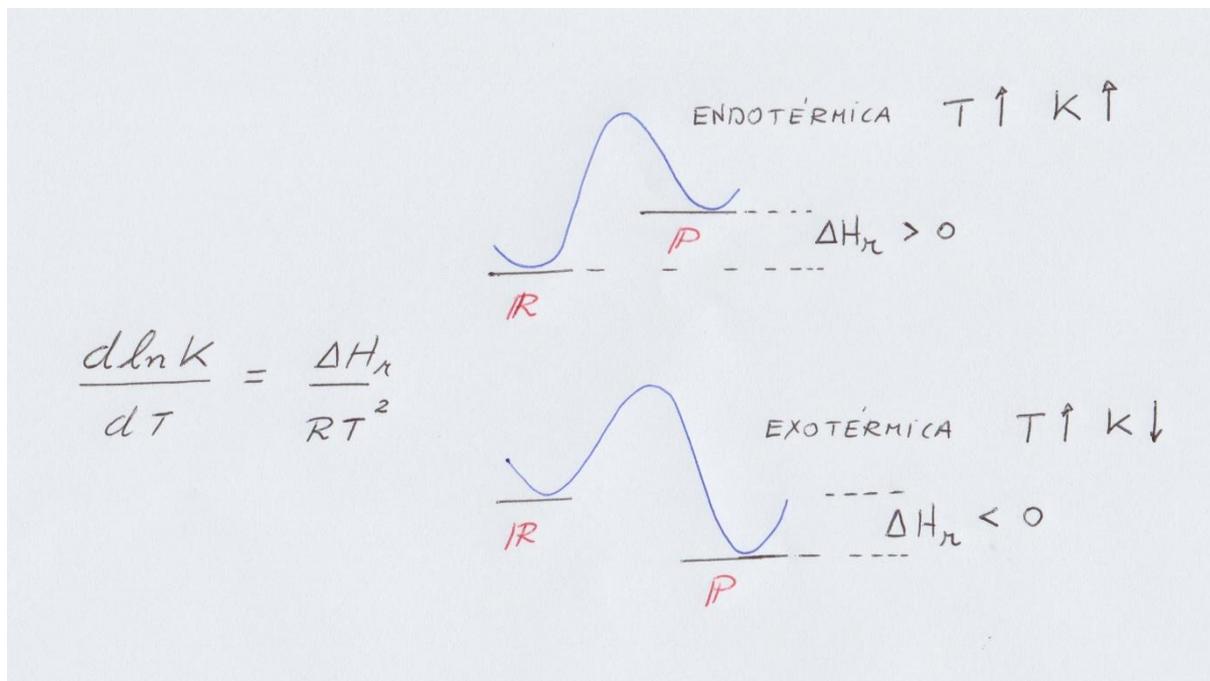


TERMODINÂMICA DE REAÇÕES E EFEITO DA TEMPERATURA

Calor de reação à pressão constante = Variação de Entalpia (ΔH)

Equação de van't Hoff e Princípio de Le Chatelier

Situação de equilíbrio $K = \frac{[R]_{\text{eq}}}{[P]_{\text{eq}}}$



Cinética ou conversão de “Reagentes em Produtos” é uma condição de não equilíbrio. A cinética define/controla em quanto tempo reagentes são convertidos em produtos até o equilíbrio (taxas). A termodinâmica estabelece a relação de equilíbrio entre as concentrações no tempo longo (*infinito*), e de uma certa forma o rendimento no processo.