



Instituto de Química de São Carlos

Química Geral

(7500012)

Tópico IV – Cinética Química

1

---

---

---

---

---

---

---

---

### Cinética Química

(Um visão geral)

#### 1) Importância?

- Toda reação termodinamicamente favorável ( $\Delta G_{p,T} < 0$ ) “ocorre”?

2

---

---

---

---

---

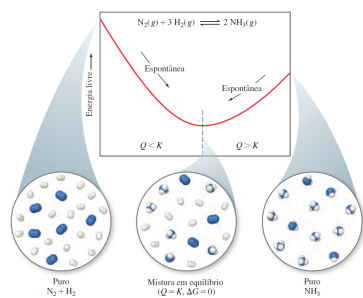
---

---

---

### Cinética Química

(Um visão geral)



3

---

---

---

---

---

---

---

---

### Cinética Química

(Um visão geral)

#### 1) Importância?

- Toda reação termodinamicamente favorável ( $\Delta G_{p,T} < 0$ ) “ocorre”?
- Em termos de escala temporal?

---

---

---

---

---

---

---

---

4

### Cinética Química

(Um visão geral)

#### 1) Importância?

- Toda reação termodinamicamente favorável ( $\Delta G_{p,T} < 0$ ) “ocorre”?
- Em termos de escala temporal?
- “Petróleo”!
- **Cinética Química:** área da Química que tenta responder não só “como uma reação química ocorre”, mas “com que velocidade” ela ocorre.

---

---

---

---

---

---

---

---

5

### Cinética Química

(Um visão geral)

#### 2) Cinética Química

- “Empírica”:
  - ✧ Determinação das reações químicas (principais e secundárias; estequiometria).
  - ✧ Como as concentrações dos reagentes/produtos variam com o tempo, a temperatura e a pressão.

---

---

---

---

---

---

---

---

6

## Cinética Química

(Um visão geral)

### 2) Cinética Química

- “Empírica”:
  - ◇ Determinação das reações químicas (principais e secundárias; estequiometria).
  - ◇ Como as concentrações dos reagentes/produtos variam com o tempo, a temperatura e a pressão.
- Emprega técnicas experimentais de análise:
  - ◇ Determinação das concentrações em “diferentes tempos” de reação.
  - ◇ Análises físico-química: Titulação, potenciometria, CG, CL, espectrofotometria, ....

7

---

---

---

---

---

---

---

---

## Cinética Química

(Um visão geral)

### 3) Uso da Cinética Química em um caso que nos afeta?

- Perguntas:
  - Como a poluição antropomórfica afeta a atmosfera (exemplo)?

8

---

---

---

---

---

---

---

---

### Exemplo: A destruição da camada de ozônio

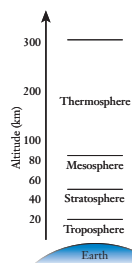


Figure 11.1 ■ Several layers of the atmosphere are identified in the figure. The ozone layer is in the stratosphere at an altitude of about 30 km.

Brown, L.S.; Holme, T.A.; *Chemistry for Engineering Students*, 2e Ed.; Brooks/Cole USA: 2011; 550 p.

9

---

---

---

---

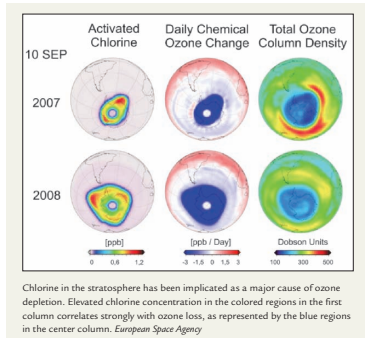
---

---

---

---

**Exemplo: A destruição da camada de ozônio**



Chlorine in the stratosphere has been implicated as a major cause of ozone depletion. Elevated chlorine concentration in the colored regions in the first column correlates strongly with ozone loss, as represented by the blue regions in the center column. *European Space Agency*

Brown, L.S.; Holme, T.A.; *Chemistry for Engineering Students*, 2a Ed.; Brooks/Cole USA: 2011; 550 p.

10

---

---

---

---

---

---

---

---

---

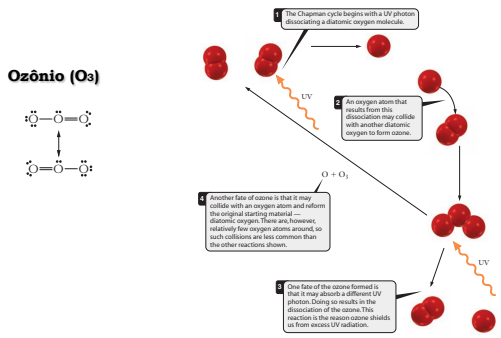
---

---

---

**Exemplo: A destruição da camada de ozônio**

• **Como ocorre?**



Brown, L.S.; Holme, T.A.; *Chemistry for Engineering Students*, 2a Ed.; Brooks/Cole USA: 2011; 550 p.

11

---

---

---

---

---

---

---

---

---

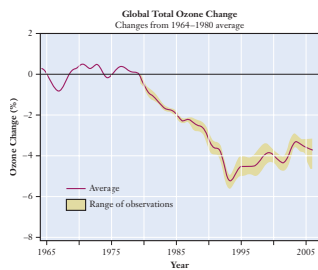
---

---

---

**Exemplo: A destruição da camada de ozônio**

• **Com que velocidade ocorre?**



**Figure 11.3** The data in this graph clearly show a decrease in the overall levels of atmospheric ozone from the late seventies through the early nineties. The increase in ozone levels in recent years is due mainly to the impact of the Montreal Protocol which curtailed the use of ozone damaging substances. Source: WMO [World Meteorological Organization] *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006*, Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 50, Geneva, 2007.)

Brown, L.S.; Holme, T.A.; *Chemistry for Engineering Students*, 2a Ed.; Brooks/Cole USA: 2011; 550 p.

12

---

---

---

---

---

---

---

---

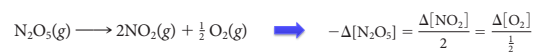
---

---

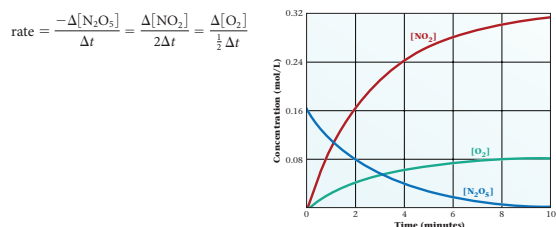
---

---

4) **Velocidade de reação:** valor numérico que expressa como a concentração de um reagente (ou produto) varia com o tempo.



- Diferentes coeficientes estequiométricos  $\approx$  diferentes velocidades



Masterton, W. L.; Hurley, C. N.; Neth, E. J.; Chemistry: Principles and Reactions, 7<sup>th</sup> Ed.; Cengage Co.: 2009; 806 p.

13

---

---

---

---

---

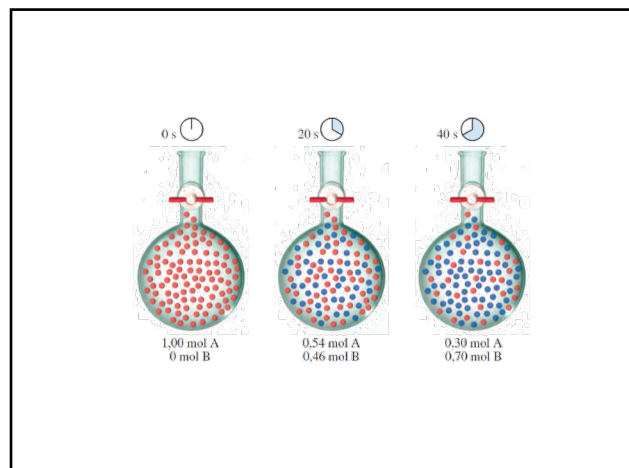
---

---

---

---

---



14

---

---

---

---

---

---

---

---

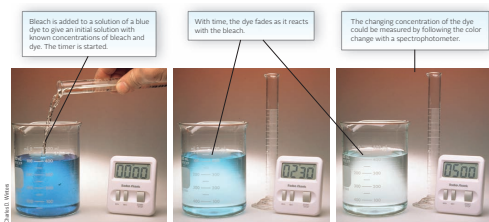
---

---

4) **Velocidade de reação: "termos gerais"**



5) **Exemplo de "como medir":**



Measurement of reaction rate by observing color change.

Masterton, W. L.; Hurley, C. N.; Neth, E. J.; Chemistry: Principles and Reactions, 7<sup>th</sup> Ed.; Cengage Co.: 2009; 806 p.

15

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Fatores que afetam a velocidade de reações

- A cinética é o estudo da velocidade na qual as reações químicas ocorrem.
- Existem quatro fatores importantes que afetam as velocidades das reações:
  - o estado físico do reagente,
  - as concentrações dos reagentes,
  - a temperatura na qual a reação ocorre e
  - a presença de um catalisador.
- Objetivo: compreender as reações químicas no nível molecular.

---

---

---

---

---

---

---

---

16

### Velocidades de reações

Existem duas maneiras de medir a velocidade da reação  $A \rightarrow B$ :

- a velocidade na qual o produto é formado (por exemplo, a variação na quantidade de matéria de B por unidade de tempo);
- a velocidade na qual os reagentes são consumidos (por exemplo, a variação na quantidade de matéria de A por unidade de tempo).

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

---

---

---

---

---

---

---

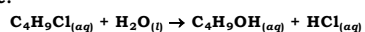
---

17

### Velocidades de reações

#### Variação da concentração com o tempo

- Observação da variação da concentração em quantidade de matéria em função do tempo.
- Se o volume é constante: a concentração em quantidade de matéria  $\cong$  quantidade de matéria.
- Considere:



---

---

---

---

---

---

---

---

18

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	

White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

19

---

---

---

---

---

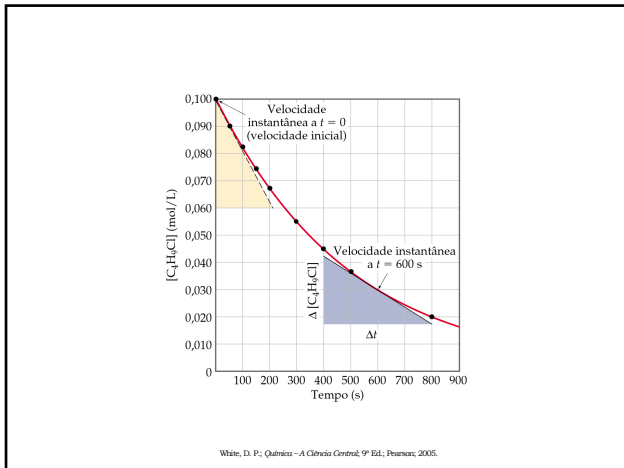
---

---

---

---

---



20

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Variação da concentração com o tempo**

- Podemos calcular a velocidade média em termos do desaparecimento do  $C_4H_9Cl$ .
- 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 (velocidade instantânea) é a inclinação da tangente da curva.
- A velocidade instantânea é diferente da velocidade média.
- Geralmente chamamos a velocidade instantânea de velocidade.

21

---

---

---

---

---

---

---

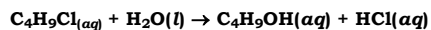
---

---

---

### Velocidade de reação e a estequiometria

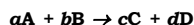
- Considerando-se a reação:



sabe-se 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 termos gerais:



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

22

### Velocidade de reação e concentração

Em termos gerais, as velocidades de reação aumentam à medida que as concentrações iniciais aumentam.

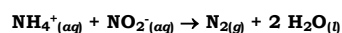


TABELA 14.2 Dados de velocidade para a reação dos íons amônio e nitrito em água a 25 °C

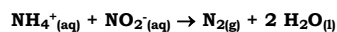
Número do experimento	Concentração inicial de $\text{NH}_4^+$ (mol/L)	Concentração inicial de $\text{NO}_2^-$ (mol/L)	Velocidades iniciais observadas ( $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
1	0,0100	0,200	$5,4 \times 10^{-7}$
2	0,0200	0,200	$10,8 \times 10^{-7}$
3	0,0400	0,200	$21,5 \times 10^{-7}$
4	0,0600	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	$43,3 \times 10^{-7}$

White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

23

### Velocidade de reação e concentração

Para a reação:



Observa-se 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,
- concluimos que a velocidade  $\propto [\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$ .

A constante  $k$  é a constante de velocidade.

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

24



**Velocidade de reação e concentração**

**Expoentes 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) Assume-se que a reação é de ordem m no reagente 1 e n no reagente 2.
- b) A ordem global de reação é  $m + n + \dots$
- c) Uma reação pode ser de ordem zero se  $m, n, \dots$  são zero.
- d) Observe que os valores dos expoentes (ordens) têm que ser determinados experimentalmente. Eles não estão simplesmente relacionados com a estequiometria.

---

---

---

---

---

---

---

---

25

**Velocidade de reação e concentração**

**Uso das velocidades iniciais para determinar as leis de velocidade**

- a) Uma reação é de ordem zero em um reagente se a variação da concentração daquele reagente não produz nenhum efeito.
- b) Uma reação é de primeira ordem se, ao dobrarmos a concentração, a velocidade dobrar.
- c) Uma reação é de ordem  $n$  se, ao dobrarmos a concentração, a velocidade aumentar de  $2^n$ .
- d) Observe que a constante de velocidade não depende da concentração.

---

---

---

---

---

---

---

---

26

**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.
- 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  $e$ .

---

---

---

---

---

---

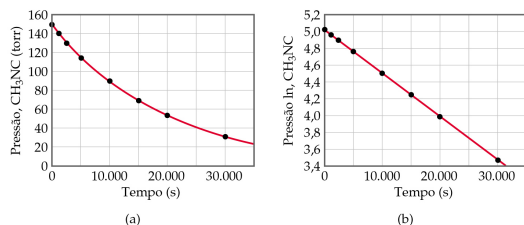
---

---

27

### Reações de primeira ordem

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



White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

28

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### 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.

29

---

---

---

---

---

---

---

---

---

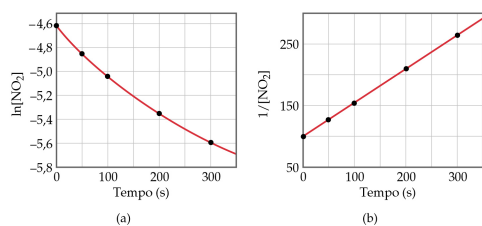
---

---

---

### Reações de segunda ordem

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



White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

30

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### 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  $\frac{1}{2}[A]_0$ .
- Em termos algébricos:

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

31

---

---

---

---

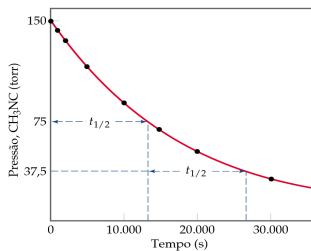
---

---

---

---

#### Meia-vida



32

---

---

---

---

---

---

---

---

### Variação da concentração com o tempo

#### Meia-vida

- Para uma reação de segunda ordem, a meia-vida depende da concentração inicial.
- Em termos algébricos:

$$t_{1/2} = -\frac{1}{k[A]_0}$$

33

---

---

---

---

---

---

---

---

## Velocidade de reação e temperatura

### Modelo de colisão

- A maior parte das reações ficam mais rápidas à medida que a temperatura aumenta. (Por exemplo, a comida estraga quando não é refrigerada.)
- Quando dois bastões de luz são colocados em água: um à temperatura ambiente e o outro em gelo, o que está à temperatura ambiente fica mais brilhante do que aquele que está no gelo.
- A reação química responsável pela quimiluminescência é dependente da temperatura: quanto maior for a temperatura, mais rápida será a reação e mais brilhante será a luz.

34

---

---

---

---

---

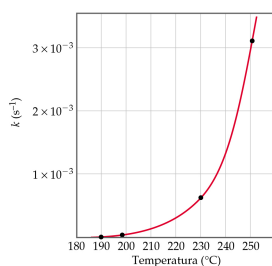
---

---

---

### Modelo de colisão

A temperatura aumenta, a velocidade aumenta.



White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

35

---

---

---

---

---

---

---

---

### Considerações

- Uma vez que a lei da velocidade não contém nenhum termo de temperatura, a constante de velocidade deve depender da temperatura.
- Considere a reação de primeira ordem  $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$ .
  - À medida que a temperatura aumenta de  $190$   $^{\circ}\text{C}$  para  $250$   $^{\circ}\text{C}$  a constante de velocidade aumenta de  $2,52 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  para  $3,16 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .
- O efeito da temperatura é bastante dramático. Por quê?
- Observações: as velocidades das reações são afetadas pela concentração e pela temperatura.

36

---

---

---

---

---

---

---

---

**Modelo de colisão**

- **Objetivo:** desenvolver um modelo que explique o motivo pelo qual a velocidade das reações aumenta com o aumento da concentração e da temperatura.
- **O modelo de colisão:** para que as moléculas reajam, elas devem colidir.
- **Quanto maior o número de colisões, maior a velocidade.**
- **Quanto mais moléculas estiverem presentes, maior a probabilidade de colisão e maior a velocidade.**

---

---

---

---

---

---

---

---

37

**Modelo de colisão**

- **Quanto mais alta a temperatura, mais energia disponível para as moléculas e maior a velocidade.**
- **Complicação:** nem todas as colisões levam aos produtos. Na realidade, somente uma pequena fração das colisões levam ao produto.

**Fator orientação**

- **Para que uma reação ocorra, as moléculas do reagente devem colidir com a orientação correta e com energia suficiente para formar os produtos.**
- **“Colisões efetivas”!**

---

---

---

---

---

---

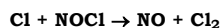
---

---

38

**Fator orientação**

- **Considerando-se a reação:**



- **Existem duas maneiras possíveis para que os átomos de Cl e as moléculas de NOCl possam colidir; uma é efetiva; a outra não é.**

---

---

---

---

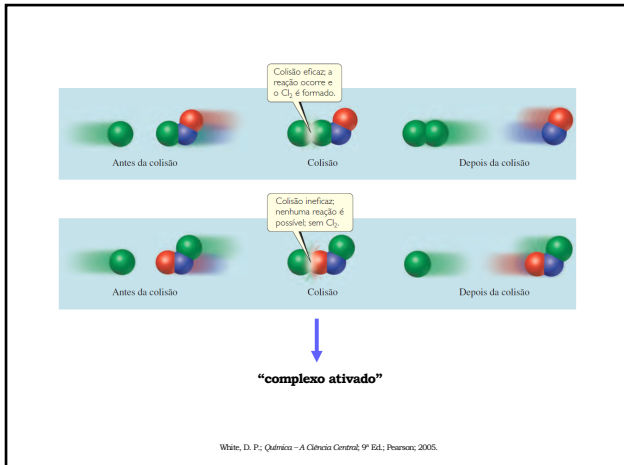
---

---

---

---

39




---



---



---



---



---



---



---