



PQI 3221:
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

AULA 13

1

CINETICA QUIMICA

2

CINÉTICA QUÍMICA

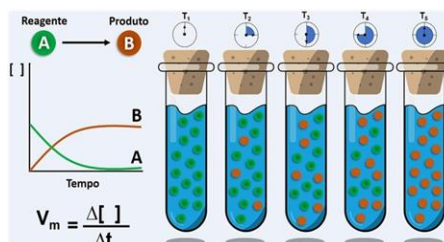
Em termos clássicos, Cinética Química pode ser entendida como o estudo da velocidade em que as reações químicas ocorrem

Seus objetivos, no entanto, vão um pouco além de avaliar apenas esse aspecto. A cinética se ocupa também de compreender como as reações químicas acontecem. Ou seja, de identificar quais espécies químicas estão envolvidas, e segundo quantas/quais etapas essas transformações se desenvolvem

Para que a ação da cinética química seja efetiva, é inevitável que as reações sejam observadas no nível molecular

Existem quatro fatores (importantes) que afetam as velocidades das reações:

- I. Estado físico e/ou fase de cada reagente
- II. Concentrações dos reagentes
- III. Temperatura do meio reacional
- IV. Presença de um catalisador ou de um inibidor



3

VELOCIDADE DE REAÇÃO

Velocidade de reação corresponde a forma como variam as concentrações das substâncias reagentes, e dos produtos que estão envolvidos em um processo de transformação ao longo do tempo

Para uma reação do tipo



Há medidas de...

- velocidade de consumo de reagentes (= variação na quantidade de matéria de *A* por unidade de tempo)
bem como,
- velocidade de geração de produtos (= variação na quantidade de matéria de *B* por unidade de tempo)

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

$\Delta[A]$: mudança de concentração de *A* em um Δt

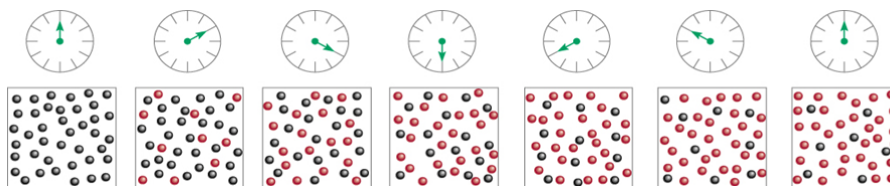
Como $[A]$ (também chamada de C_A) diminui com o tempo pelo fato de ser reagente e, portanto, consumido durante a reação, o valor de $\Delta [A]$ (ou ΔC_A) será negativo

$$\text{Velocidade} = + \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

$\Delta[B]$ ($= \Delta C_B$): mudança de concentração de *B* em um Δt

4

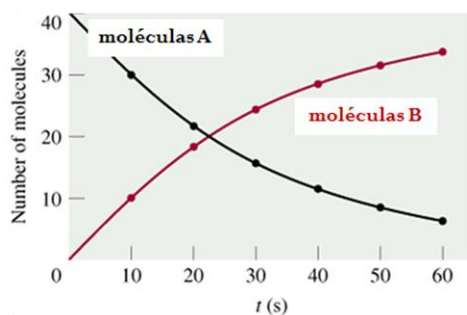
VELOCIDADE DE REAÇÃO



tempo ao longo do qual se desenvolve a reação →

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

$$Velocidade = + \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$



5

VELOCIDADE DE REAÇÃO

A unidade mais utilizada para medição de velocidade de reação consistem da concentração em quantidade de matéria (mol/L, kmol/m³, mmol/ml, etc.)

Isso ocorre, entre outros motivos, pois em sistemas fechados (∴ em que $V = cte$) as concentração em quantidade de matéria (C_i , p.e., em mol/L) e a quantidade de matéria (N_i , p.e., mols) são diretamente proporcionais

6

VELOCIDADE DE REAÇÃO

A unidade mais utilizada para medição de velocidade de reação consistem da concentração em quantidade de matéria (mol/L, kmol/m³, mmol/ml, etc.)

Isso ocorre, entre outros motivos, pois em sistemas fechados (∴ em que $V = cte$) as concentração em quantidade de matéria (C_i , p.e., em mol/L) e a quantidade de matéria (N_i , p.e., mols) são diretamente proporcionais

Considere a equação que segue, em que clorobutano em fase aquosa, reage com água para formar álcool n-butílico e ácido clorídrico



7

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO



Dados de Velocidade da reação entre C_4H_9Cl e água

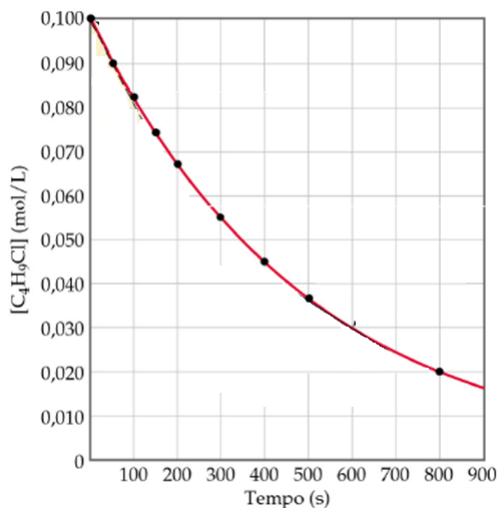
Tempo, t (s)	$[C_4H_9Cl]$ (mol/L)	Velocidade média (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
0,0	0,1000	
50,0	0,0905	$1,9 \times 10^{-4}$
100,0	0,0820	$1,7 \times 10^{-4}$
150,0	0,0741	$1,6 \times 10^{-4}$
200,0	0,0671	$1,4 \times 10^{-4}$
300,0	0,0549	$1,22 \times 10^{-4}$
400,0	0,0448	$1,01 \times 10^{-4}$
500,0	0,0368	$0,80 \times 10^{-4}$
800,0	0,0200	$0,560 \times 10^{-4}$
10.000	0	

Os valores de velocidade estão apontados em **módulo** na tabela acima, uma vez que o C_4H_9Cl é reagente.

Nesse caso, as velocidades médias têm valores negativos por se tratar de uma espécie química que está sendo consumida

8

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO



9

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO

Observações e Constatações:

- Pode-se calcular a velocidade média da reação em termos do desaparecimento de C_4H_9Cl
- A unidade que descreve a velocidade média é $[(mol/L)/s]$
- Percebe-se que a velocidade média diminui com o tempo, ou conforme a reação evolui
- A velocidade média não é um bom parâmetro para representar alterações instantâneas da cinética do processo

A velocidade em que ocorre o fenômeno pode ser representada por um gráfico do tipo:

$$[C_4H_9Cl] \text{ vs. } (t) \text{ ou talvez, } [C_4H_9Cl] = f(t), \text{ ou talvez ainda, } C_{C_4H_9Cl} = f(t)$$

A velocidade em qualquer instante (= velocidade instantânea) pode ser expressa graficamente pela inclinação da tangente à curva, ou seja, pelo coeficiente angular da reta (caso seja uma função de 1º Grau), ou pela derivada simples da concentração no tempo, medida no mesmo instante

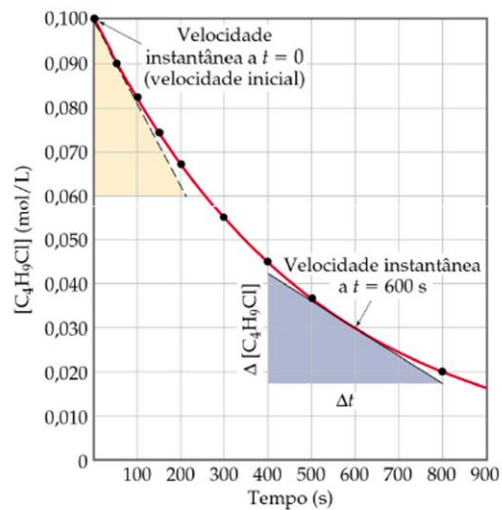
$$r = - \frac{d[C_4H_9Cl]}{dt} = - \frac{dC_{C_4H_9Cl}}{dt}$$

A velocidade instantânea é um valor pontual, tomado em instante (ou circunstância) bem definido ao longo do desenvolvimento da reação

Na nomenclatura das reações químicas, a velocidade instantânea é chamada simplesmente de 'velocidade'

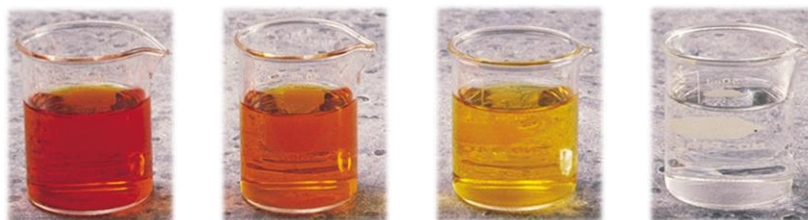
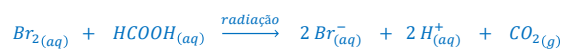
10

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO

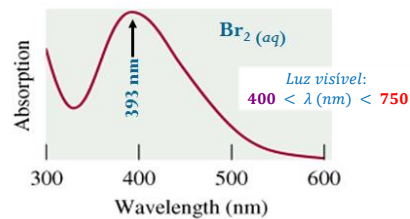
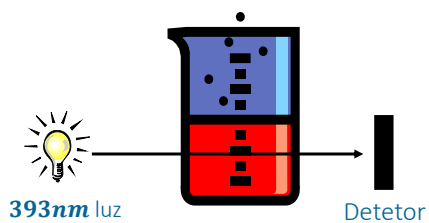


11

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO

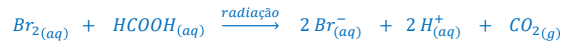


sentido de evolução em termos de reação

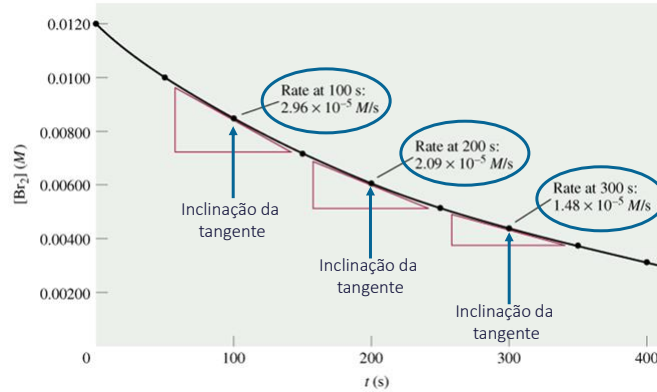


12

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO



Time (s)	[Br ₂] (M)
0.0	0.0120
50.0	0.0101
100.0	0.00846
150.0	0.00710
200.0	0.00596
250.0	0.00500
300.0	0.00420
350.0	0.00353
400.0	0.00296



$$\text{Velocidade Média} = -\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = -\frac{[\text{Br}_2]_f - [\text{Br}_2]_i}{t_f - t_i} = -\frac{(0,00296 - 0,0120)}{(400 - 0)} = 2,26 \times 10^{-5} \text{ M/s}$$

Velocidade Instantânea: velocidade tomada em um momento específico

13

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO

Taxa de Reação entre Bromo molecular e ácido fórmico a 25°C

Time (s)	[Br ₂] (M)	Rate (M/s)	$k = \frac{\text{rate}}{[\text{Br}_2]} (\text{s}^{-1})$
0.0	0.0120	4.20×10^{-5}	3.50×10^{-3}
50.0	0.0101	3.52×10^{-5}	3.49×10^{-3}
100.0	0.00846	2.96×10^{-5}	3.50×10^{-3}
150.0	0.00710	2.49×10^{-5}	3.51×10^{-3}
200.0	0.00596	2.09×10^{-5}	3.51×10^{-3}
250.0	0.00500	1.75×10^{-5}	3.50×10^{-3}
300.0	0.00420	1.48×10^{-5}	3.52×10^{-3}
350.0	0.00353	1.23×10^{-5}	3.48×10^{-3}
400.0	0.00296	1.04×10^{-5}	3.51×10^{-3}

Velocidade Instantânea

Velocidade de reação $\propto [\text{Br}_2]$

Velocidade = $k \cdot [\text{Br}_2]$ $\therefore$

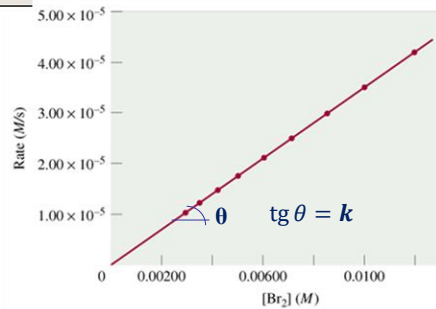
$$k = \frac{\text{Velocidade}}{[\text{Br}_2]} = \frac{r}{[\text{Br}_2]}$$

$k = 3,50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} = \text{Constante de Reação}$

Ou seja,

k corresponde ao coeficiente angular da Função de 1º. Grau que representa a relação entre:

Velocidade de reação = Rate = $r = f([\text{Br}_2])$



14