

# Química Geral

Prof. Sofia Nikolaou

## AULA 25 – Cinética: velocidades de reação e lei cinética

P. Atkins & L. Jones, Princípios da Química, 5<sup>o</sup> edição, editora Bookman

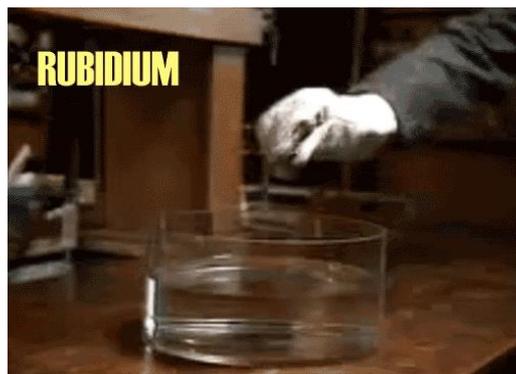
Capítulo 14

Brown, Química: uma ciência central, 13<sup>o</sup> edição

Capítulo 14

# Cinética Química

- Parte da Química que se preocupa com a variação de **alguma propriedade ao longo do tempo**
- Parte da Química que se preocupa com a **velocidade** com que as transformações (**reações**) acontecem!



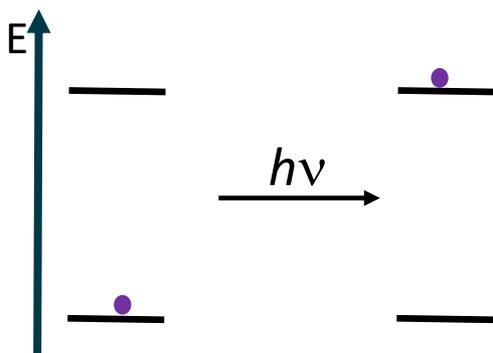
Reação **rápida** e vigorosa



Reação **lenta** e suave

# Cinética Química

Uma transição eletrônica originada na **absorção** de um fóton por uma molécula dura algo em torno de  $1 \times 10^{-15}$  s



A formação de um recife de corais pode durar milhares de anos ( $> 1 \times 10^6$  anos)



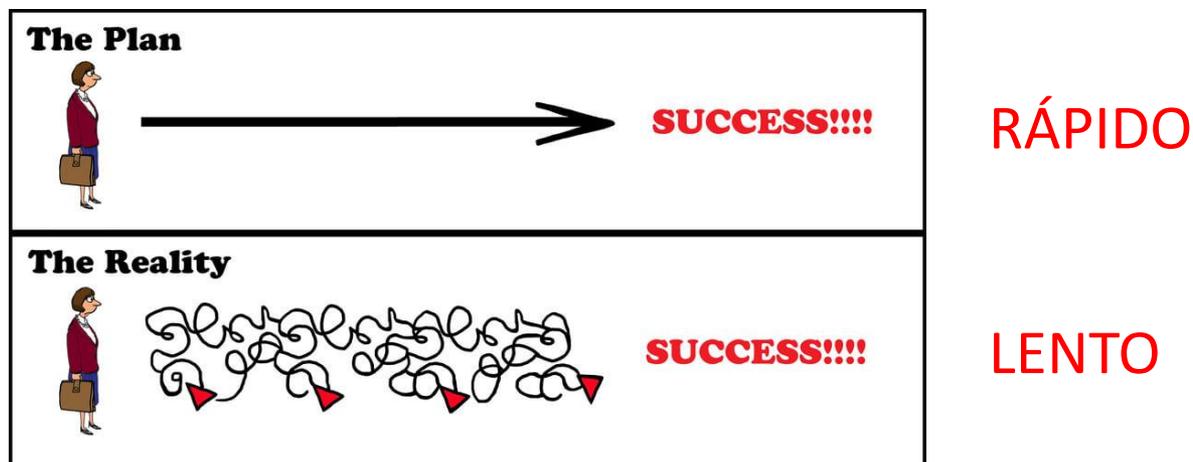
- Portanto, a ideia do que é rápido e do que é lento é **RELATIVA**. **NÃO HÁ** um valor “mágico” de tempo com o qual podemos definir o limite do rápido e do lento.
- No domínio das reações químicas, podemos assumir **APROXIMADAMENTE** que reações que ocorrem em escalas de tempo **inferiores a segundos são rápidas** e reações que ocorrem em escalas de tempo **maiores do que minutos são lentas**.

## Cinética Química

- Na **termodinâmica**, estávamos **preocupados apenas com os estados inicial e final** de um sistema, relacionados com uma transformação. As funções **U, H, S e G** são **FUNÇÕES DE ESTADO**.
- Na **cinética** ocorre o contrário: estamos interessados no processo em si. Em **COMO** ele acontece. Portanto, **estamos interessados no DURANTE**, não no início e no fim (embora as condições de início de uma reação sejam determinantes do que acontece durante uma reação)



O caminho que um evento percorre para acontecer é determinante do tempo que ele leva para acontecer!



# Cinética Química

E as reações?

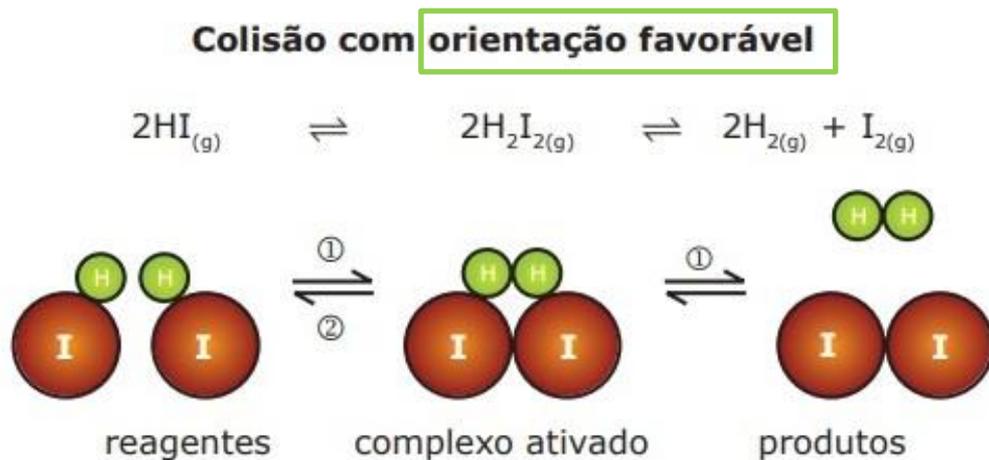
- Quando estudamos uma reação química, estudamos a transformação de reagentes em produtos.
- Isso significa que, durante a reação, a **CONCENTRAÇÃO dos reagentes DIMINUI** e a **CONCENTRAÇÃO dos produtos AUMENTA**.
- A **VELOCIDADE** de uma reação pode então ser medida pela velocidade com que um reagente é consumido e/ou um produto é formado.

PRECISAMOS DE UM MODELO QUE NOS PERMITA IMAGINAR O QUE OCORRE, PARA PODER DESCREVER E MEDIR O FENÔMENO



MODELO COLISIONAL: a transformação de reagentes em produtos acontece mediante o contato entre os reagentes!!!!

É necessário que haja colisão entre eles!



## Cinética Química

Se consideramos que uma reação depende de colisões entre os reagentes para acontecer, quais fatores afetam a **taxa de colisões**?

- 1) Temperatura:** o aumento da temperatura causa aumento na energia cinética das moléculas em uma amostra. Portanto aumenta a taxa de colisões, aumentando a velocidade da reação
- 2) Concentração dos reagentes:** quanto mais concentrados os reagentes estão, maior a probabilidade de ocorrerem colisões. Portanto, aumento da concentração se reflete em aumento de velocidade.
- 3) Estado físico dos reagentes:** quanto maior a liberdade das moléculas em um dado estado físico, maior a taxa de colisões e maior a velocidade.

\*Quando todos os reagentes estão no mesmo estado físico: reação em meio homogêneo

\*Quando os reagentes estão em estados físicos diferentes: reação em **meio heterogêneo**

**Quando um dos reagentes está em estado sólido, a velocidade da reação dependerá da área de contato entre os reagentes.**



- 4) Catalisador:** a presença de um catalisador altera a velocidade de uma reação. (próxima aula)

## Cinética Química

Velocidade de reações está então relacionada com a taxa na qual a concentração de reagentes e produtos varia.

\*Por definição, usa-se a unidade MOLAR para concentração e SEGUNDOS para tempo em estudos cinéticos



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

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

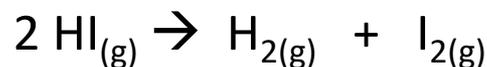
Velocidades médias

O sinal é negativo para indicar consumo, diminuição nessa concentração.

## Cinética Química

Notar que, quando usamos velocidades médias, precisamos especificar a qual reagente um determinado valor de velocidade se refere. Veja:

$A \rightarrow B$  a velocidade de consumo de A é igual à velocidade de formação de B



Aqui, a velocidade de consumo de HI tem que ser o dobro da velocidade de formação de  $\text{H}_2$ , pois preciso consumir duas moléculas de HI para formar uma molécula de  $\text{H}_2$ !

$$\frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = 2 \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

Isso nos mostra que as **velocidade médias** estão relacionadas à **estequiometria da reação**

$$\textit{taxa} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

# Cinética Química

Caso geral



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



**Num dado  
intervalo de t**

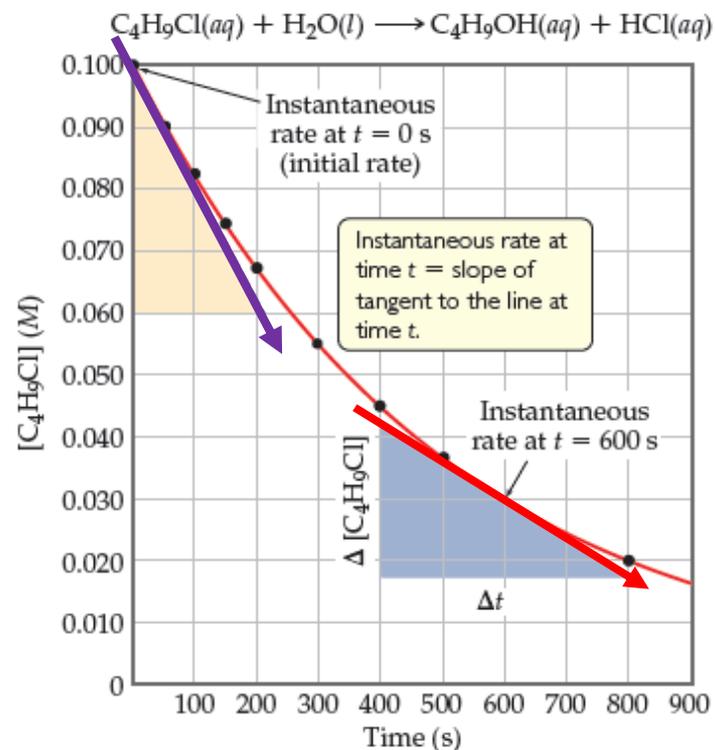
Velocidades **médias** reagente por  
reagente, produto por produto  
Unidade M / s

É preciso destacar que as variações nas concentrações de reagentes e produtos são MEDIDAS EXPERIMENTALMENTE (por uma variedade de técnicas; espectroscopia eletrônica é muito comum)

Table 14.1 Rate Data for Reaction of  $C_4H_9Cl$  with Water

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

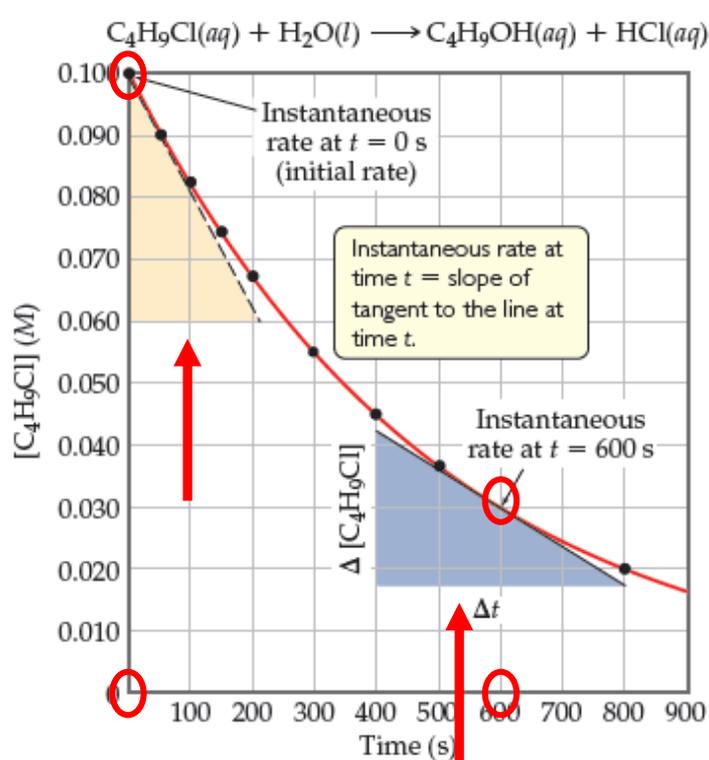
- Reparem que, no começo da reação quando a concentração de cloreto de butila é alta, a velocidade da reação é alta (inclinação grande)
- Quando a concentração de cloreto de butila diminui, a taxa da reação, ou seja, sua velocidade também diminui! (Inclinação menor)



Formato exponencial: mostra que a velocidade em si também varia no curso da reação...

Como  $v_{\text{média}}$  varia, pode ser útil conseguir calcular a velocidade em qualquer tempo.

$v_{\text{instantânea}}$ :  $v$  num tempo  $t$ , igual à tangente naquele tempo.



- Se relaciona com  $[A]_0$  (concentração inicial) e  $[A]_t$  (concentração no tempo  $t$ )
- Intervalo de tempo que começa em  $t=0$  para  $[A]_0$  e, portanto, se relaciona com o  $t$  de interesse
- É usual em cinética estudarmos a dependência das **velocidades iniciais** de reação em diferentes concentrações iniciais de reagentes. Isso por que no início, a ausência de produtos não interfere na medida experimental dos reagentes.

$v$  instantânea em  $t = 0$

## Medidas experimentais e Lei de velocidade

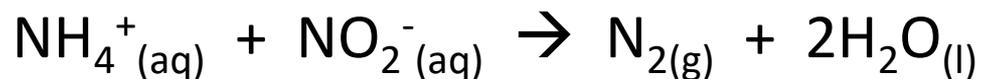


Table 14.2 Rate Data for the Reaction of Ammonium and Nitrite Ions in Water at 25 °C

Experiment Number	Initial $\text{NH}_4^+$ Concentration (M)	Initial $\text{NO}_2^-$ Concentration (M)	Observed Initial Rate (M/s)
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	0.200	0.0202	$10.8 \times 10^{-7}$
5	0.200	0.0404	$21.6 \times 10^{-7}$
6	0.200	0.0808	$43.3 \times 10^{-7}$

**Dobrar a concentração de  $[\text{NH}_4^+]$  dobra a velocidade**

**Quadruplicar a concentração de  $[\text{NH}_4^+]$ , quadruplica a velocidade**

**A mesma análise pode ser feita para o impacto da variação da concentração  $[\text{NO}_2^-]$  nas velocidade iniciais**

$$\text{velocidade} \propto [\text{NH}_4^+] \text{ e } \propto [\text{NO}_2^-]$$

## Medidas experimentais e Lei de velocidade

velocidade  $\propto [\text{NH}_4^+]$  e  $\propto [\text{NO}_2^-]$   $\rightarrow v = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-]$



Para passarmos de 'proporcional' para 'igual' precisamos introduzir a constante de proporcionalidade  $k$

$k$  (**minúsculo**): constante de velocidade que é característica de uma dada reação. Varia com  $T$ , mas não com a concentração dos reagentes

A velocidade é DIRETAMENTE proporcional à variação da concentração desses reagentes

# Medidas experimentais e Lei de velocidade

$$2 \text{NO}(g) + 2 \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(g)$$

Experiment Number	[NO] (M)	[H <sub>2</sub> ] (M)	Initial Rate (M/s)
1	0.10	0.10	$1.23 \times 10^{-3}$
2	0.10	0.20	$2.46 \times 10^{-3}$
3	0.20	0.10	$4.92 \times 10^{-3}$

duplica  
quadruplica

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$



Experiment Number	[A] (M)	[B] (M)	Initial Rate (M/s)
1	0.100	0.100	$4.0 \times 10^{-5}$
2	0.100	0.200	$4.0 \times 10^{-5}$
3	0.200	0.100	$16.0 \times 10^{-5}$

nada...  
quadruplica

$$v = k[\text{A}]^2[\text{B}]^0 = k[\text{A}]^2$$

## Forma geral da lei de velocidade e ordem de reação

Lembrar sempre que a lei de velocidade é determinada empiricamente. Não é possível imaginar a lei a partir da equação balanceada!!!!

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

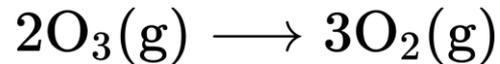
$$v = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-] \quad \text{Ordem 1 para cada reagente; ordem global = 2. REAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM}$$

$$v = k [\text{NO}]^2[\text{H}_2] \quad \text{Ordem 2 para NO; ordem 1 para H}_2; \text{ ordem global = 3. REAÇÃO DE TERCEIRA ORDEM}$$

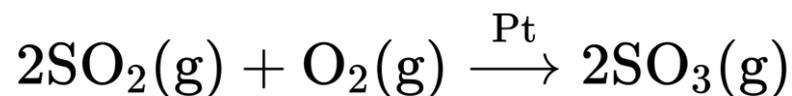
$$v = k [\text{A}]^2 [\text{B}]^0 \quad \text{Ordem 2 para A; ordem 0 para B; ordem global = 2. REAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM}$$

ORDEM	1	2	3
UNIDADE de $k$	$\text{s}^{-1}$	$\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\text{L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$

## Forma geral da lei de velocidade e ordem de reação – OUTRAS LEIS



$$\text{Velocidade} = k_r \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} = k_r [\text{O}_3]^2 [\text{O}_2]^{-1}$$



$$\text{Velocidade} = k_r \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{SO}_3]^{1/2}} = k_r [\text{SO}_2] [\text{SO}_3]^{-1/2}$$

# Obtenção de valores de concentração em qualquer tempo

## EQUAÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM

### LEI DE VELOCIDADE DIFERENCIAL

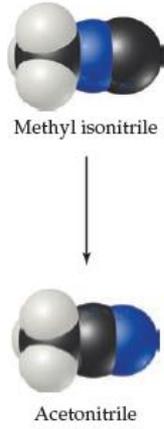
Velocidade de consumo de A =  $-\frac{d[A]}{dt} = k_r[A]$

↓  
 APLICANDO A INTEGRAL E:  
 $t_0 = 0s$   
 $[A]_0 =$  concentração em  $t_0$

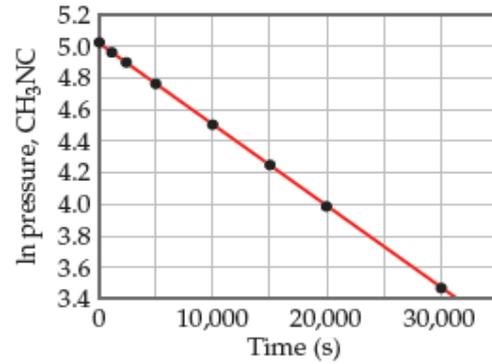
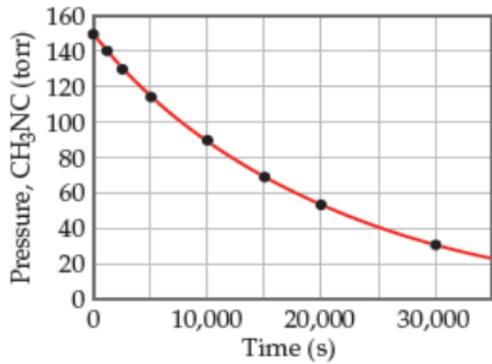
$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt$$

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

↓                      ↓                      ↓  
 $y = mx + b$



$$\ln[CH_3CN]_t = -kt + \ln[CH_3CN]_0$$



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

**LEI DA VELOCIDADE INTEGRADA**

# Obtenção de valores de concentração em qualquer tempo

## EQUAÇÕES DE ORDEM ZERO

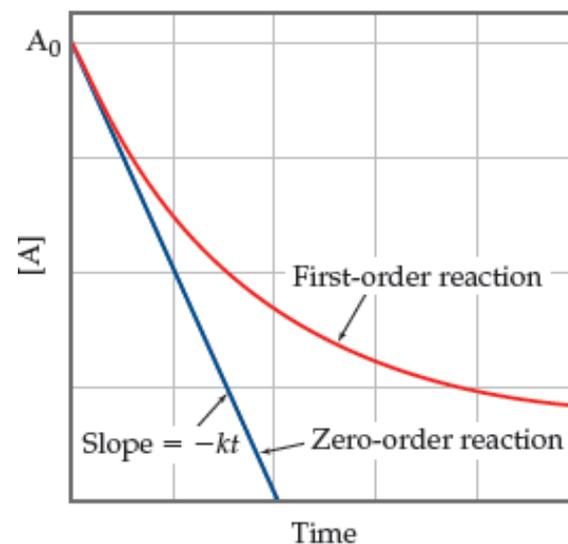
$$v = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k$$

LEI DE  
VELOCIDADE  
DIFERENCIAL

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

$$y = mx + b$$

LEI DA  
VELOCIDADE  
INTEGRADA



# Obtenção de valores de concentração em qualquer tempo

## EQUAÇÕES DE SEGUNDA ORDEM

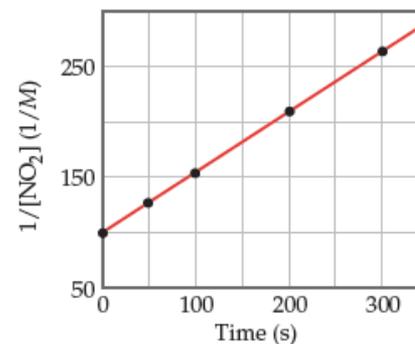
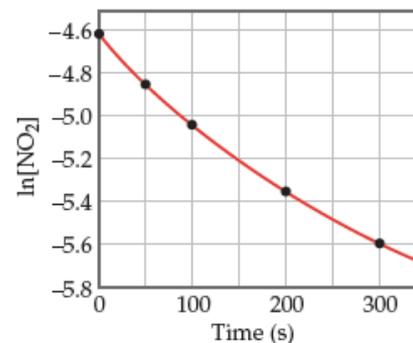


$$v = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2 \quad \text{LEI DE VELOCIDADE DIFERENCIAL}$$

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

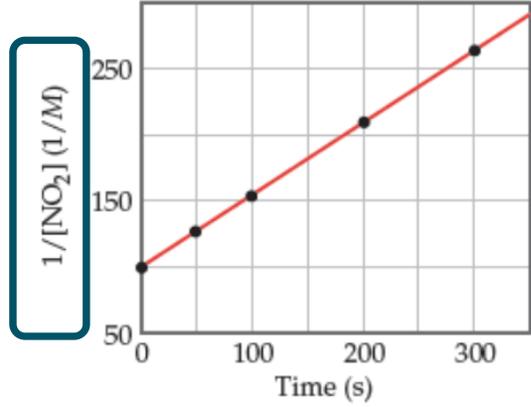
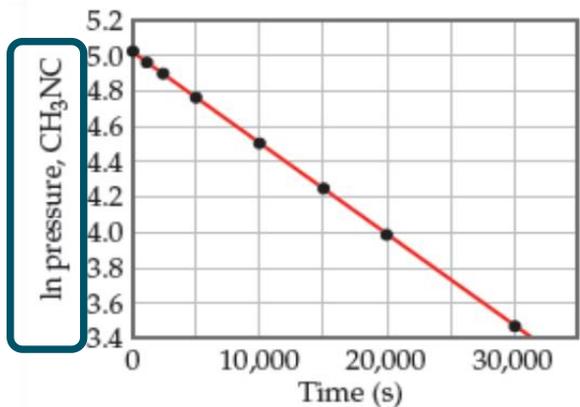
$$y = mx + b$$

**LEI DA VELOCIDADE INTEGRADA**



# Obtenção de valores de concentração em qualquer tempo

$$\ln[CH_3CN]_t = -kt + \ln[CH_3CN]_0$$



Uma consequência importante das leis de velocidade integradas é a linearização.

- \* Numa equação de primeira ordem, é o gráfico de  $\ln[A]$  é linear
- \* Numa equação de segunda ordem, é o gráfico de  $1/[A]$  (recíproco) que é linear