

CINÉTICA QUÍMICA

- **É O ESTUDO DAS VELOCIDADES E MECANISMOS DAS REAÇÕES QUÍMICAS**

A VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO: É UMA MEDIDA DE QUÃO RÁPIDO UM REAGENTE É CONSUMIDO OU UM PRODUTO É FORMADO

1) Na reação de $A + 2B \rightarrow 3C + 4D$ escreva as relações entre as velocidades de formação e consumo

- **A VELOCIDADE É DADA POR:**

(- 1) x $d[A] / dt$, velocidade de decréscimo de [A]

(- 1/2) x $d[B] / dt$, velocidade de decréscimo de [B]

(+1/3) x $d[C] / dt$, velocidade de acréscimo de [C]

(+ 1/4) x $d[D] / dt$, velocidade de acréscimo de [D]

então $A + 2B \rightarrow 3C + 4D$

B é consumida duas vezes mais rápido do que A

AS VELOCIDADES SÃO INTERRELACIONADAS :

$$- d[A]/dt = - (1/2) d[B]/dt = (1/3) d[C]/dt = (1/4) d[D]/dt$$

para qualquer reação genérica:

$aA + bB \rightarrow cC + dD$ vale a relação:

$$-(1/a) d[A]/dt = - (1/b) d[B]/dt = + (1/c) d[C]/dt = + (1/d) d[D]/dt$$

Velocidade de reação:

Definição de velocidade de reação: $vel = 1/coef_J (d[J]/dt)$



$v_A = - d[A]/dt$ velocidade de consumo de A em um dado momento

$v_C = d[C]/dt$ velocidade de formação de C

2) Se a velocidade de formação de NO(g) na reação



for igual a $1,6 \times 10^{-4} M s^{-1}$, qual é a velocidade da reação e a velocidade de consumo de NOBr? Observe as unidades e o sinal!

A velocidade de formação de NO(g) na reação :



- escrevendo que a vel. de reação com os coef. estequiométricos é dada por:

$$v_{\text{reação}} = d[\text{Br}_2]/dt = (1/2) d[\text{NO}]/dt = (-1/2) d[\text{NOBr}]/dt$$

veja que coef (NO) = +2 , logo para

$$d[\text{NO}]/dt = 1,6 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1} \text{ leva a:}$$

$$v_{\text{reação}} = 1/2 \times (1,6 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}) = 8,0 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

Se coef (NOBr) = -2 , a velocidade de consumo de NOBr é

$$d[\text{NOBr}]/dt = -2 \times (8,0 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}) = - 1,6 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$$

de modo que a velocidade de consumo é $1,6 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ ou $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ou $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol L s}^{-1}$

3) A velocidade de consumo do radical CH_3 na reação :



$d[\text{CH}_3]/dt = 1,2 \text{ M s}^{-1}$ em um recipiente de 1,0 L.

- a) Qual é a velocidade da reação; e
- b) qual a velocidade de formação de $\text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g})$?

A velocidade de consumo do radical CH_3 na reação de :



resultou em $d[\text{CH}_3]/dt = 1,2 \text{ M s}^{-1}$ em um recipiente de 1 L.

$$v_{\text{reação}} = - (1/2)d[\text{CH}_3]/dt = d[\text{CH}_3\text{CH}_3]/dt$$

a) $d[\text{CH}_3]/dt = 1,2 \text{ M s}^{-1}$ e coef de $(\text{CH}_3) = - 2$

$$v_{\text{reação}} = (-1/2) \times 1,2 \text{ M s}^{-1} = - 0,60 \text{ M s}^{-1}, \text{ i.é, } 0,60 \text{ M s}^{-1}$$

b) se coef $(\text{CH}_3\text{CH}_3) = + 1$, a velocidade de formação de

CH_3CH_3 é : $d[\text{CH}_3\text{CH}_3]/dt = v_{\text{reação}} = 0,60 \text{ M s}^{-1}$

hvi

- O MECANISMO DE UMA REAÇÃO

Algumas Reações { seqüência simples ou complexa



Etapa 1: $A + B \rightarrow F + C$ a espécie F é um

Etapa 2: $A + F \rightarrow C + D$ intermediário

A EQUAÇÃO DE VELOCIDADE É OBTIDA A PARTIR DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE VELOCIDADES DE REAÇÃO

Métodos:

Lento: mistura dos reagentes e retirada periódica para análise

Rápidas : congelamento

Instrumentais: P vs t ; Absorção λ ; Viscosidade ; Densidade ;

Condutância elétrica, etc...

Molecularidade da Reação

É definida como o número de moléculas ou íons que participam da etapa determinante da reação. É sempre número inteiro pequeno diferente de zero. Os termos unimolecular e bimolecular designam reações cuja molecularidade é, respectivamente, um e dois.

**4) A CONCENTRAÇÃO TEM ALGUMA INFLUÊNCIA SOBRE A
VELOCIDADE DE REAÇÃO?**

Para a Reação Homogênea: $A + B + C \rightarrow D + E$

- dobrando [A], a velocidade dobra
 - triplicando [A], a velocidade triplica
- \therefore a proporcionalidade é dada como

$$v = - d[A] / dt \propto [A]$$

idem para [B], $v = - d[B] / dt \propto [B]$

onde combinando:

$$v = - d[A] / dt \propto [A][B] \quad \text{ou}$$

$$v = - d[A] / dt = k [A] [B]$$

k = constante de velocidade da reação; valor fixo para todas as concentrações de A e B a uma dada temperatura.

Obs.: estequiometria \neq equação de velocidade

a equação de velocidade é obtida de dados experimentais

5) *O quê é a ordem de reação relativamente a [A], [B] e a ordem global?*

- **Ordem de uma reação : Soma dos expoentes que afetam as concentrações na equação de velocidade**
- **A ordem em relação a uma espécie: Expoente da concentração dessa espécie na equação**

Ex.: - $d[A] / dt = k[A]^n [B]^m$ $n = 1$, $m = 1$; global $m + n = 2$

primeira ordem relativamente a [A],

primeira ordem relativamente a [B];

se tivermos, - $d[A] / dt = k [A] [B]^2$ $n = 1$, $m = 2$

e a ordem global = 3

6) COMO DETERMINAR A ORDEM DE REAÇÃO? O que é o método de determinação da velocidade inicial?

Método da velocidade inicial : várias experiências separadas, T

A determinação da velocidade no início de cada experiência

7) No experimento de $A \rightarrow P$ foram medidas as seguintes velocidades iniciais :

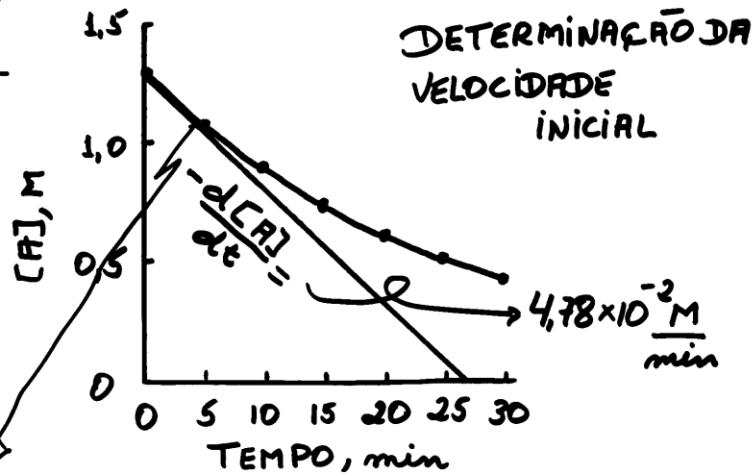
Experimento n.º	$[A]_{\text{inicial, M}}$	Velocidade inicial, $-d[A]/dt, \text{ M min}^{-1}$
1	1,30	$4,78 \times 10^{-2}$
2	2,60	$9,56 \times 10^{-2}$
3	3,90	$1,43 \times 10^{-1}$
4	0,891	$3,28 \times 10^{-2}$

Calcule as ordens de reação e k, e escreva a expressão da velocidade de reação.

Veja a seguir:

DECRÉSCIMO DE [A] NO DECORRER DO TEMPO

TEMPO, min	[A], M
0,0	1,30
5,0	1,08
10,0	0,90
15,0	0,75
20,0	0,62
25,0	0,52
30,0	0,43



TANGENTE À CURVA p/ $t=0 \rightarrow$ CALCULA A INCLINAÇÃO

$$\text{Inclinação} = \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = \frac{0\text{M} - 1,30\text{M}}{(27,2 - 0)\text{min}}$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = -4,78 \times 10^{-2} \text{M min}^{-1}$$

- OUTRAS EXPERIÊNCIAS À MESMA TEMP.

Exp. N.º	[A] INICIAL, M	VELOCIDADE INICIAL, $-\frac{d[A]}{dt}$, M min^{-1}
1	1,30	$4,78 \times 10^{-2}$
2	2,60	$9,56 \times 10^{-2}$
3	3,90	$1,43 \times 10^{-1}$
4	0,891	$3,28 \times 10^{-2}$

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^1 \quad \text{É DE 1ª ORDEM GLOBAL}$$

1:2:3

mas Exp 1 e 4 ? $\frac{0,891}{1,30} = 0,685$ $\frac{3,28 \times 10^{-2}}{4,78 \times 10^{-2}} = 0,685 \sim 1$

PARA A REAÇÃO: $C + 2D \rightarrow \text{PRODUTOS}$

PELO MÉTODO DA VELOCIDADE INICIAL

Exp m. ^o	INICIAL [C]	INICIAL [D]	INICIAL $-\frac{d[C]}{dt}$
1	0,346	0,369	0,123
2	0,692	0,369	0,492
3	0,346	0,738	0,123

2^x (from 1 to 2), $2^2 = 4^x$ (from 1 to 2), x^2 (from 1 to 3), $?$ (from 1 to 3)

DOBRANDO [C] A VEL AUMENTA DE 2^2

$\therefore \text{VEL} \propto [C]^2$ E INDEPENDENTE DE [D]

\therefore ORDEM ZERO RELATIVAMENTE A [D]
SEGUNDA ORDEM RELATIVAMENTE A [C]

$$v = -\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2$$

$2E + F \rightarrow \text{PRODUTOS}$

Exp m. ^o	INICIAL [E]	INICIAL [F]	INICIAL $-\frac{d[E]}{dt}$
1	0,0167	0,234	$3,61 \times 10^{-2}$
2	0,0569	0,234	$4,20 \times 10^{-1}$
3	0,0569	0,361	$4,20 \times 10^{-1}$

ORDEM ZERO A [F]

\therefore É PROPORCIONAL A $[E]^x \rightarrow -\frac{d[E]}{dt} = k[E]^x$

$$\frac{3,61 \times 10^{-2}}{4,20 \times 10^{-1}} = \frac{k(0,0167)^x}{k(0,0569)^x} \rightarrow 8,60 \times 10^{-2} = (1,203 \times 10^{-1})^x$$

$$4,20 \times 10^{-1}$$

$$k(0,0569)^x$$

X=2 2ª ordem

MÉTODO GERAL DE DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE UMA REAÇÃO

1) ESCREVER A EQ. $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^x$ $x?$

2) Substituir os dados da exp. n.º 1

$$4,78 \times 10^{-2} = k(1,30)^x$$

3) Com os dados da exp. n.º 4

$$3,28 \times 10^{-2} = k(0,891)^x$$

4) \div membro a membro

$$\frac{4,78 \times 10^{-2}}{3,28 \times 10^{-2}} = \frac{k(1,30)^x}{k(0,891)^x}$$

$$1,46 = 1,46^x$$

$\therefore x = 1 \rightarrow$ REAÇÃO DE 1ª ORDEM

\rightarrow PARA CALCULAR k :

- Com os dados da 1ª exp.:

$$k = \frac{-d[A]/dt}{[A]} = \frac{4,78 \times 10^{-2} \text{ M min}^{-1}}{1,30 \text{ M}} = 368 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

k DE 1ª ORDEM TEM DIMENSÕES: s^{-1} , min^{-1} , h^{-1} etc

Expressão da lei de velocidade

método do isolamento:

- $v = k[A][B]$ 2ª ordem global

a [B] muito elevada $\therefore [B] \approx [B]_0 \sim \text{cte}$

$v = k'[A]$ onde $k' = k[B]_0$ (isola A)

↳ Lei de velocidade do pseudo-primeira ordem

- para a lei de velocidade $v = \frac{k_1[A]^2[B]^{1/2}}{k_2 + k_3[B]}$

[B] = [B]₀ ~ cte (isola B)

$v = k[A]^2$ $k = \frac{k_1[B]_0^{1/2}}{k_2 + k_3[B]_0}$

↳ Lei de velocidade do pseudo-segunda ordem

- O método das velocidades iniciais é usado frequentemente com o método do isolamento.

Se $v = k[A]^a$ qdo $v_0 = k[A]_0^a$

$\log v_0 = \log k + a \log [A]_0$

Para várias conc. iniciais de [A]:

gráfico: $\log v_0$ vs $\log [A]_0$

é uma reta com coeficiente angular a

