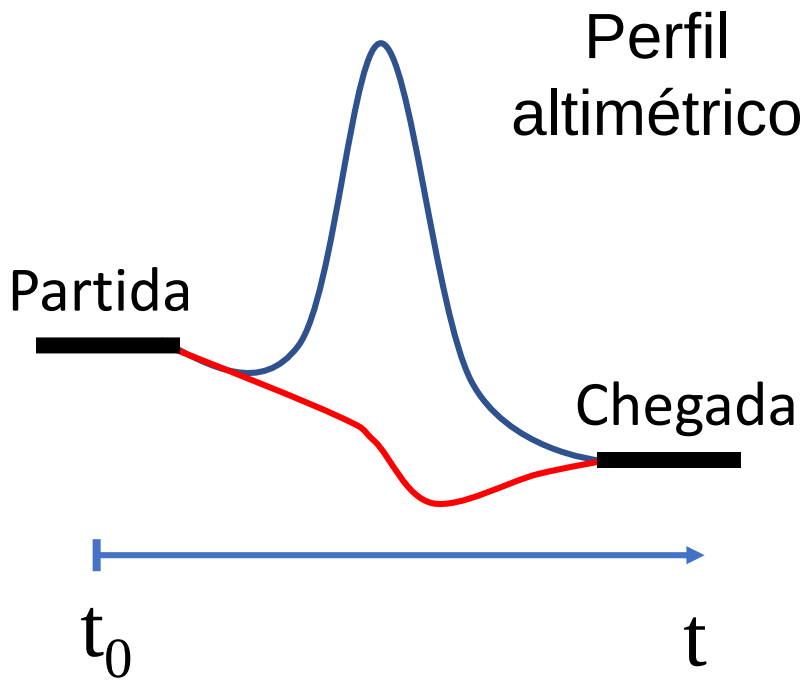
Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Prof. Dr. Thiago C. Correra

Cinética Química – Reação Relógio Iodeto/Iodo

Cinética química

Cinética fenomenológica ⟷ Mecanismos de reação

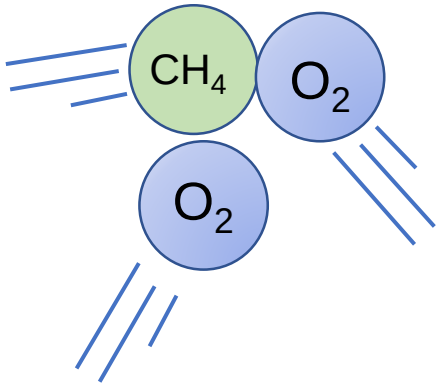


- Ciência que estuda a velocidade das reações e fatores que a influenciam
- Mecanismo de reação

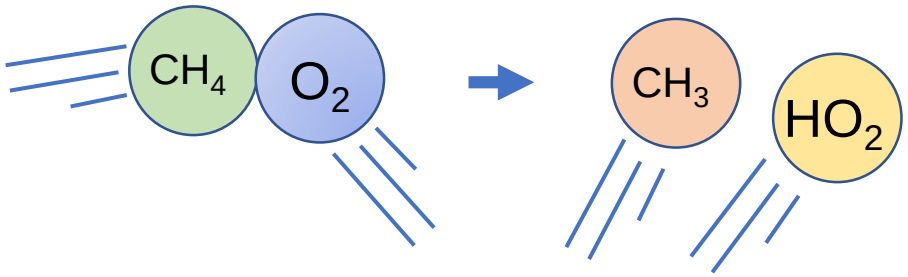
Mecanismos diferentes levam a cinéticas diferentes (velocidades diferentes)

Como a combustão de hidrocarbonetos?

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

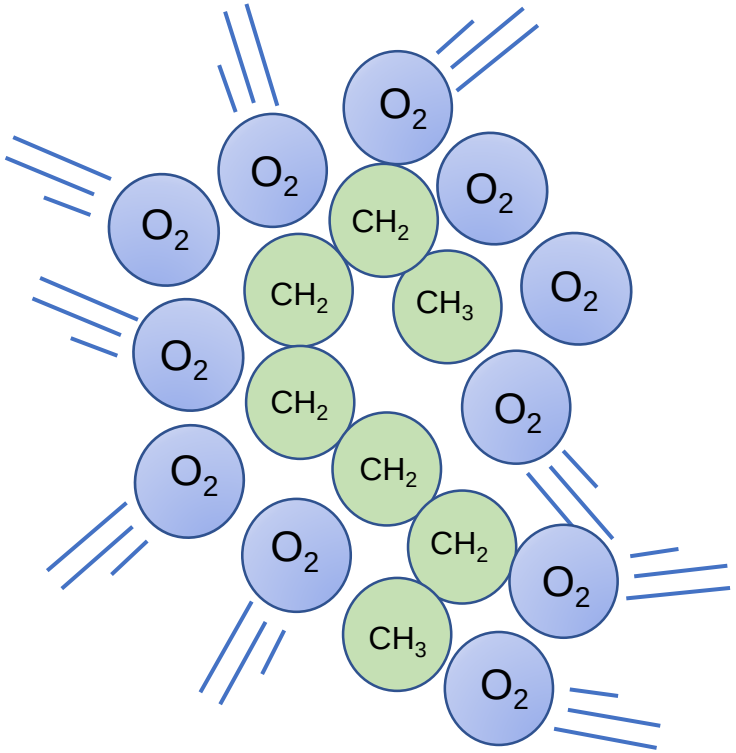


Equações podem representam processos microscópicos



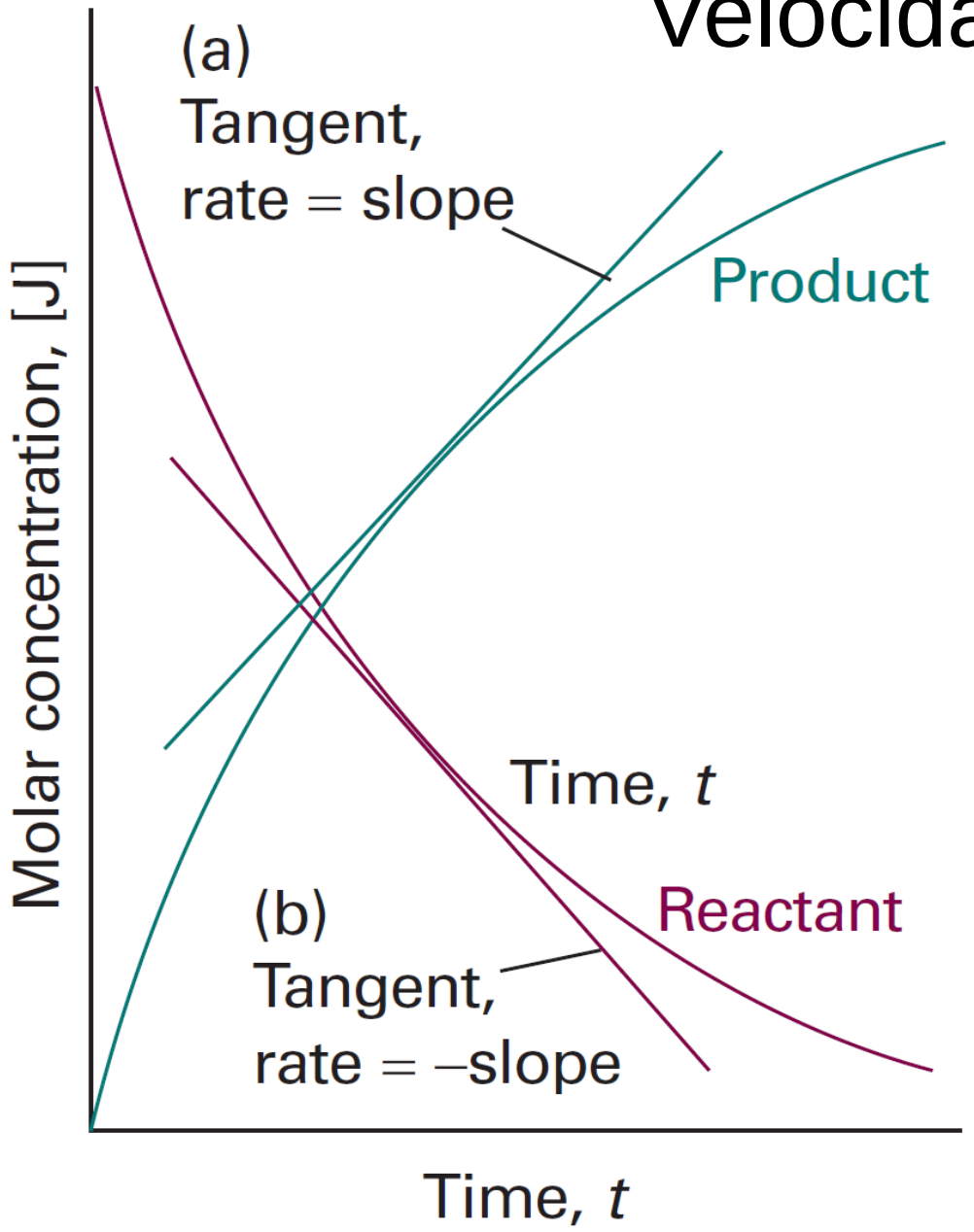
$$CH_4 + O_2 = CH_3 + HO_2$$

$$C_7H_{16} + 11O_2 = 7CO_2 + 8H_2O$$



Um processo organizado com 22 corpos (ignorando a forma) é mais ou menos favorável do que com 3 corpos?

Velocidades instantâneas



$$\mathrm{A} + 2\,\mathrm{B} \rightarrow 3\,\mathrm{C} + \mathrm{D}$$

$$\frac{\mathrm{d[D]}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{3}\frac{\mathrm{d[C]}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t}$$

$$\xi = \frac{n_{\mathrm{J}} - n_{\mathrm{J},0}}{\nu_{\mathrm{J}}}$$

$$v = \frac{1}{\nu_{\mathrm{J}}} \times \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{J}}}{\mathrm{d}t}$$

Lei de velocidade

- Do que depende a velocidade de reação?

$$v = f(T, [\text{Reagentes}], \text{molecularidade}, \text{etc})$$

- Normalmente, para aA + bB = produtos

$$v = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b$$

Engloba dependência de temperatura

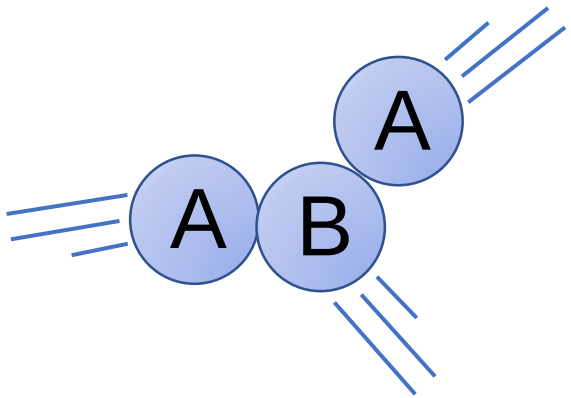
ordem de reação

Deve-se usar concetração ou atividade?

Molecularidade

Reação: Elementar

$$2A + B \rightarrow C + D$$



$$v(t) = k(T)[A]^2[B]^1$$

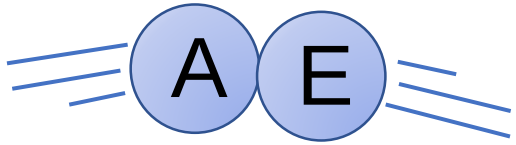
Não-Elementar

$$A + B \rightarrow E$$

$$E + A \rightarrow C + D$$ etapa lenta

$$2A + B \rightarrow C + D$$

etapa determinante de velocidade?



$$v(t) = k'(T)[A]^1[E]^1$$

Como reconhecer a etapa determinante de velocidade?

$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO + NO_3$ *(etapa lenta, determinante)*

$NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$ *(etapa rápida)*

Etapas elementares

$v \propto [NO_2]^2$

$v \propto [NO_3]^1[CO]^1$

$NO_2 + CO$ $\rightarrow NO + CO_2$ (reação global)

$v \propto [NO_2]^2\,[CO]^0$

Permite "determinar" mecanismo da reação

Escrevendo velocidades de reação

Escrever a variação em forma diferencial:

$$A + B \xrightarrow{k_1} E$$

$$E + A \xrightarrow{k_2} C + D \quad \text{etapa lenta}$$

$$2A + B \rightarrow C + D$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B]$$

$$\frac{d[E]}{dt} = +k_1[A][B] - k_2[A][E]$$

$$0 = \frac{d[E]}{dt} = +k_1[A][B] - k_2[A][E]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_2[A][E]$$

$$v(t) = k'(T)[A]^1[E]^1$$

Lei de velocidade

- Do que depende a velocidade de reação?

$$v = f(T, [\text{Reagentes}], \text{molecularidade}, \text{etc})$$

- <u>Normalmente</u>, para aA + bB = produtos

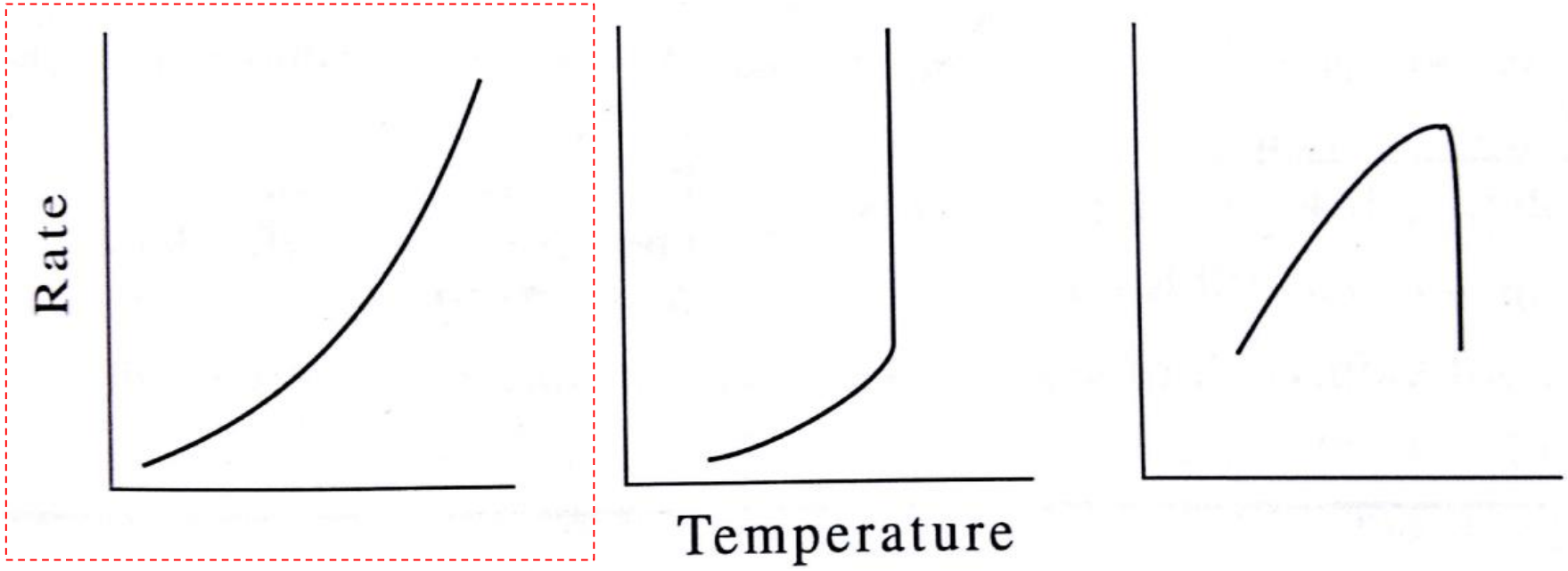
$$v = k(T)[A]^a[B]^b$$

Engloba dependência de temperatura

⇨

Avaliar comportamento de $k(T)$

Efeito da temperatura



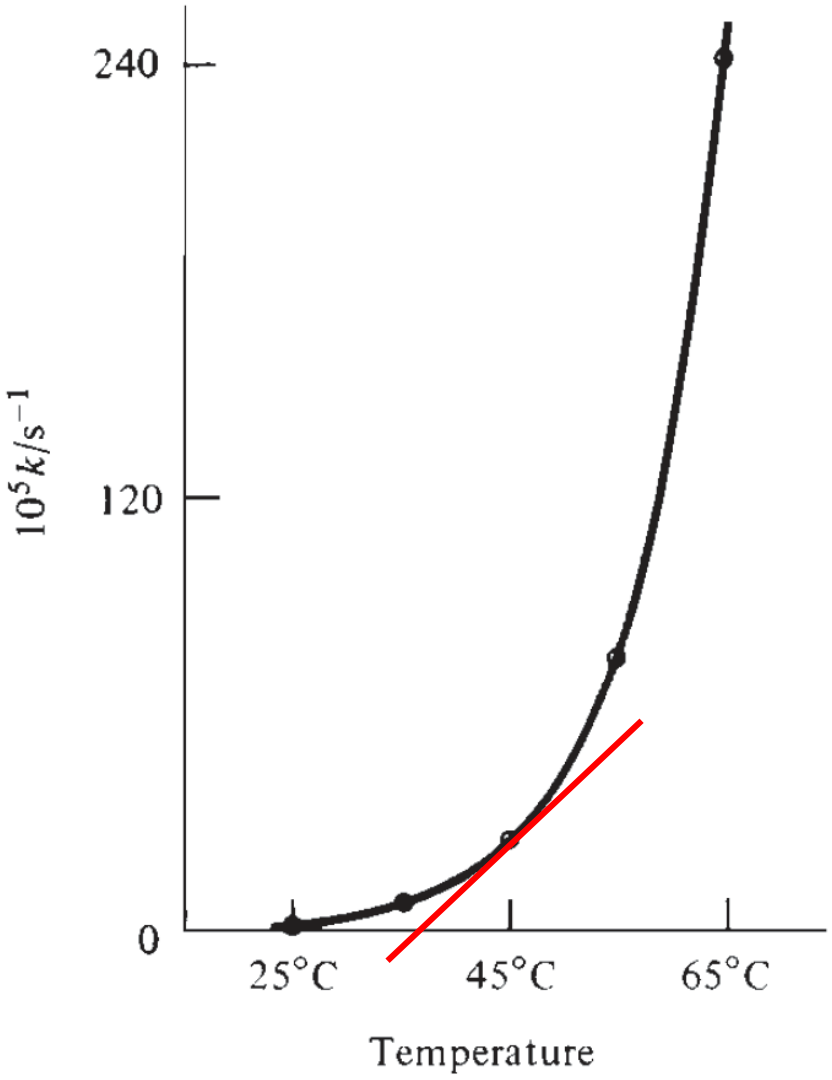
maioria das reações

reações explosivas

reações enzimáticas

não é explicada pelo simples aumento de colisões ...

Efeito da temperatura



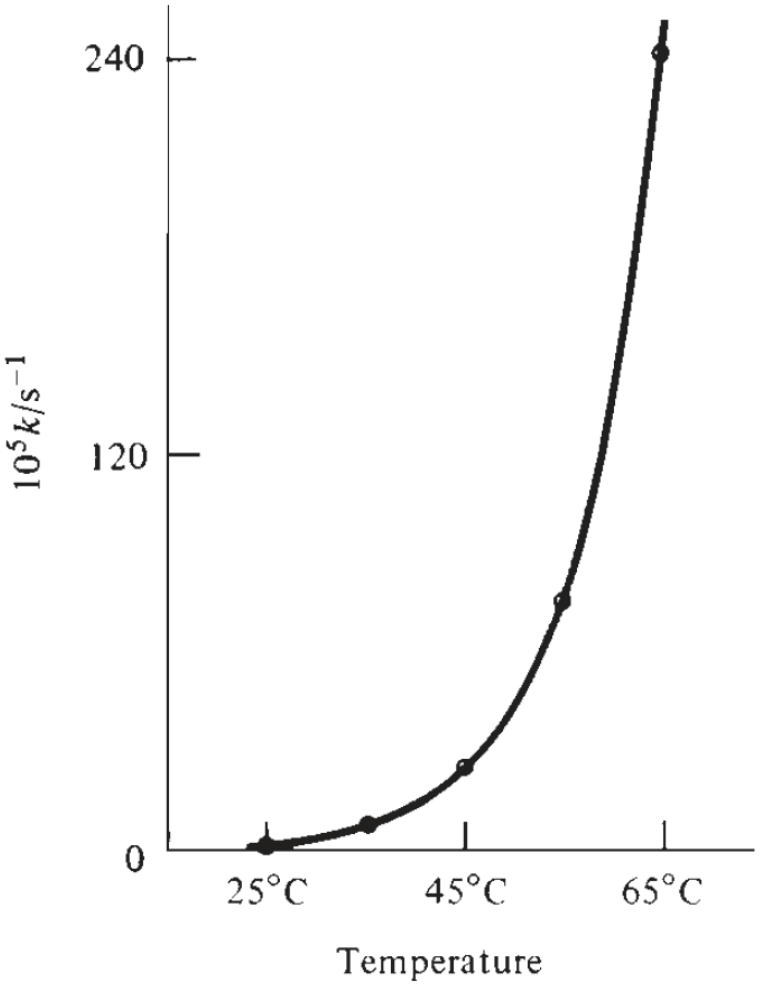
$$\frac{dlnk}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

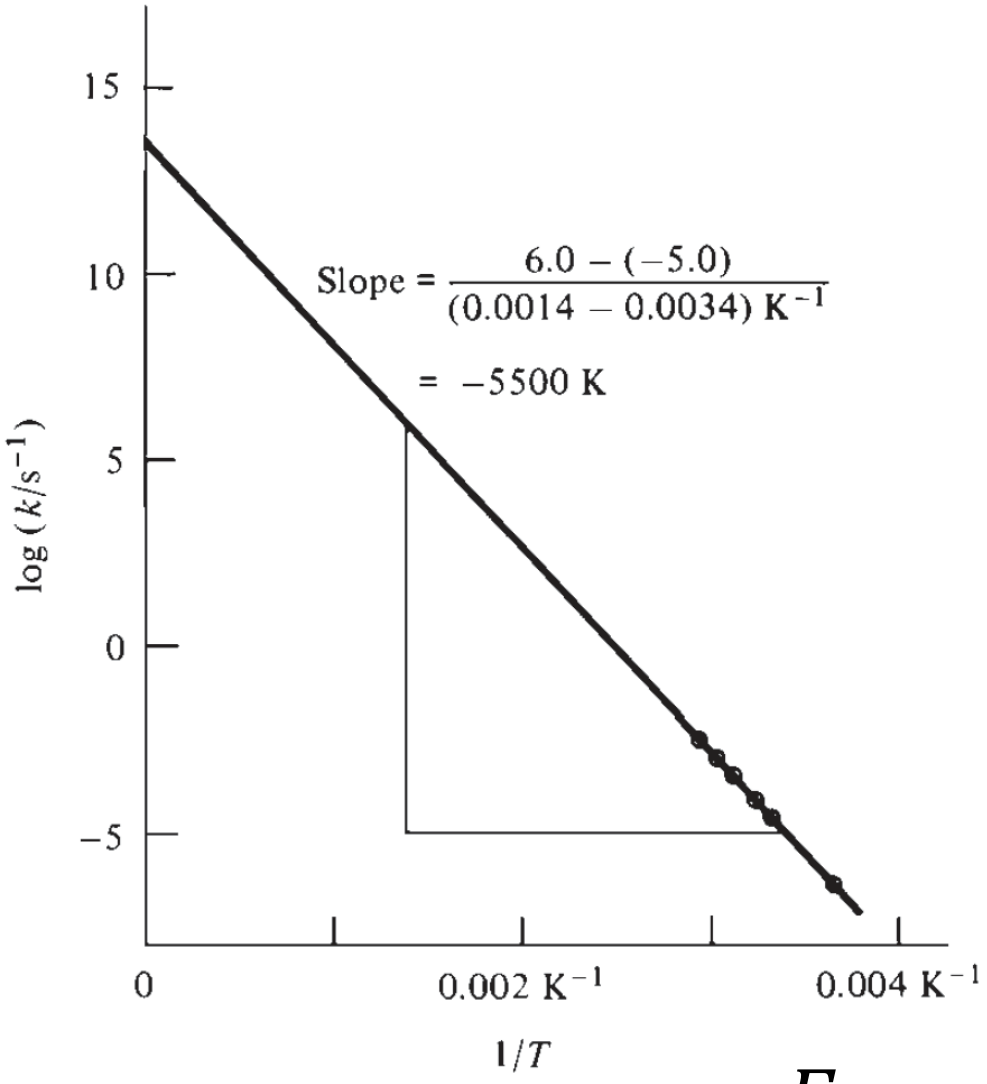
$$\int_{k(\infty)}^{k(T)} dlnk = \frac{E_a}{R}\int_{\infty}^{T} \frac{1}{T^2}\,dT$$

$$lnk(T) = lnA - \frac{E_a}{RT}$$

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Efeito da temperatura

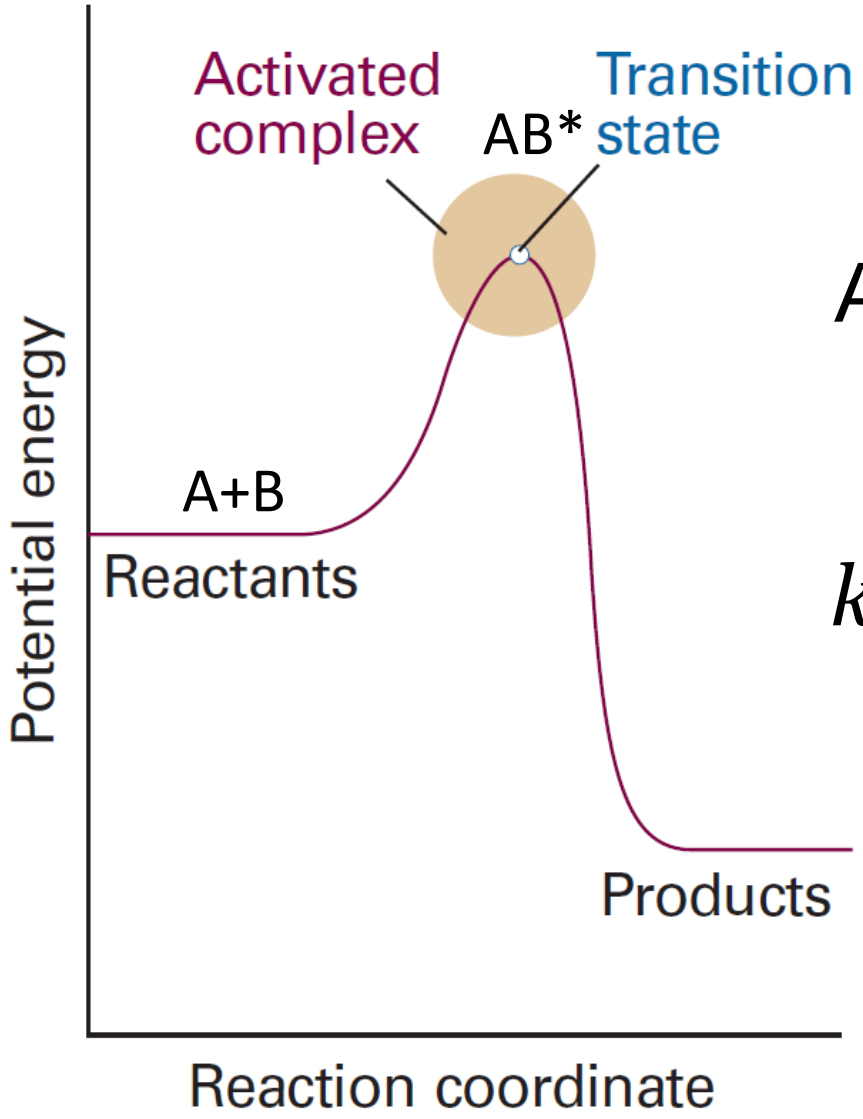




$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$lnk(T) = lnA - \frac{E_a}{RT}$$

Origem da barreira de energia



Formação de um complexo ativado

$$A+B \underset{k_{a'}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} AB^* \xrightarrow{k_2} P$$

Proposta de Arrhenius:

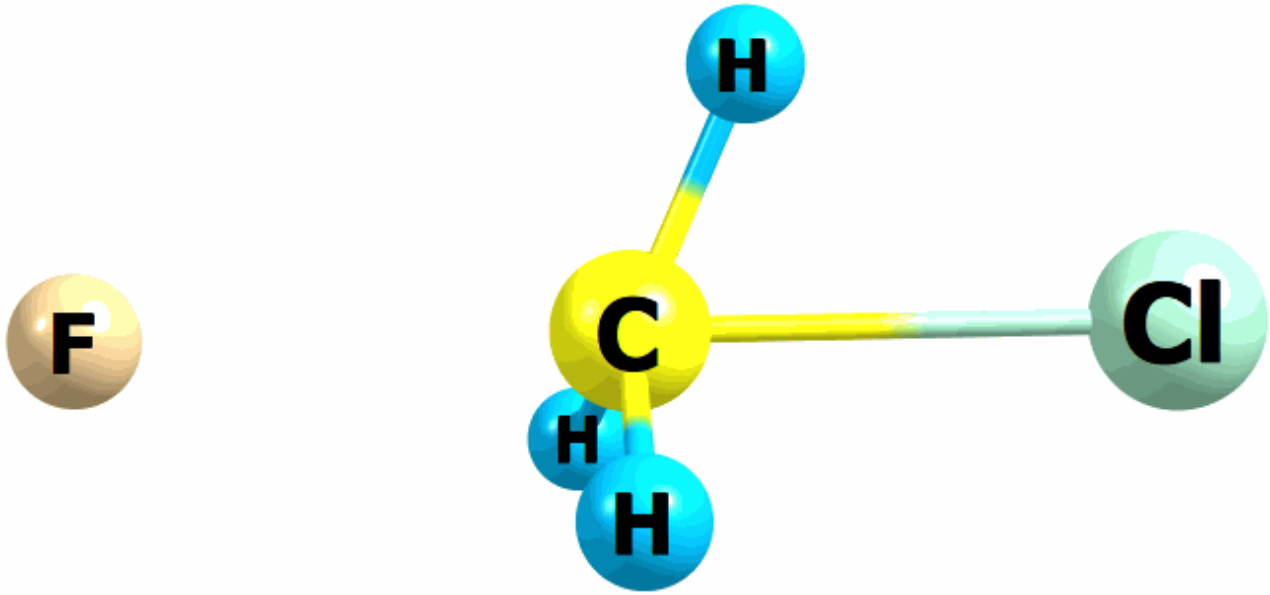
$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$k_{exp} = \frac{k_b T}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \qquad k_{exp} = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

- Colisões aumentam com aumento de T ($A \propto T_m$)
- E_a limite mínimo de energia para reação ocorrer

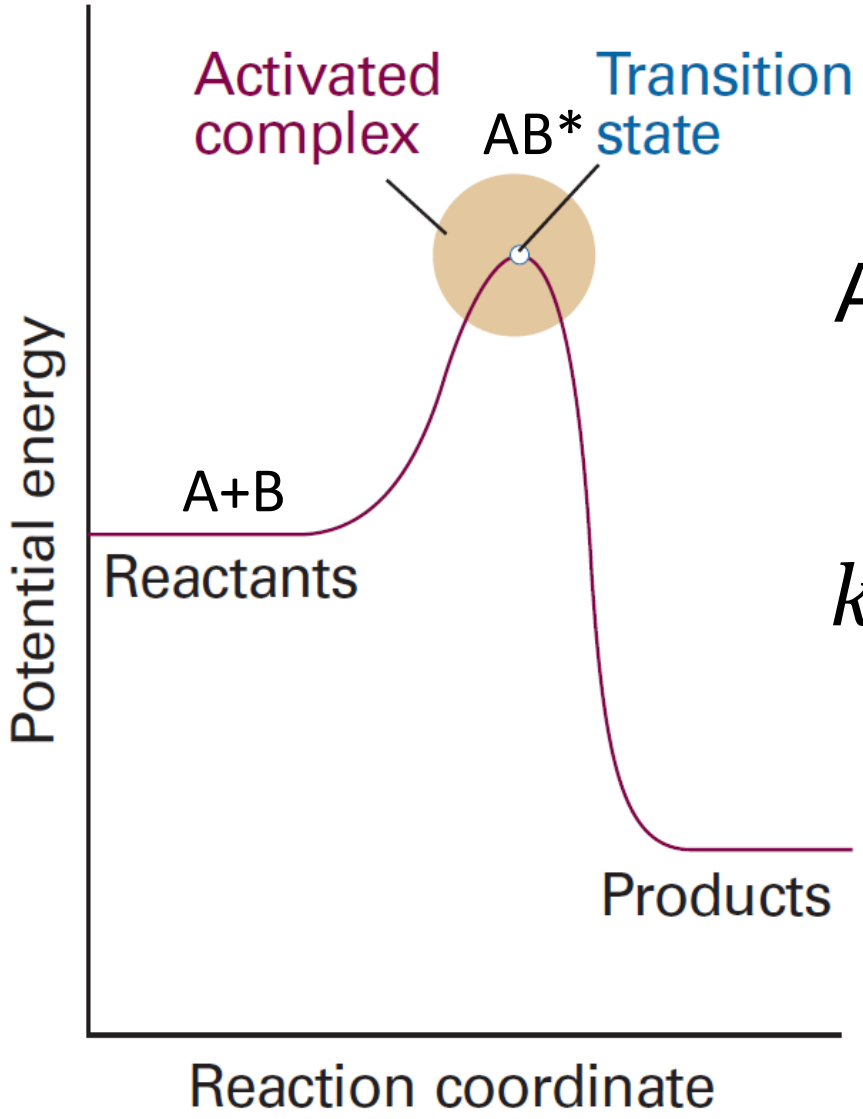
Coordenada de reação

$$F^- + CH_3Cl \longrightarrow F^{-}\text{---}CH_3\text{---}Cl^- \longrightarrow FCH_3 + Cl^-$$



$$k_2 = 596{,}30\ cm^{-1} = 1{,}8\ 10^{13}\ s^{-1}$$

Origem da barreira de energia



Formação de um complexo ativado

$$A+B \underset{k_{a'}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} AB^* \xrightarrow{k_2} P$$

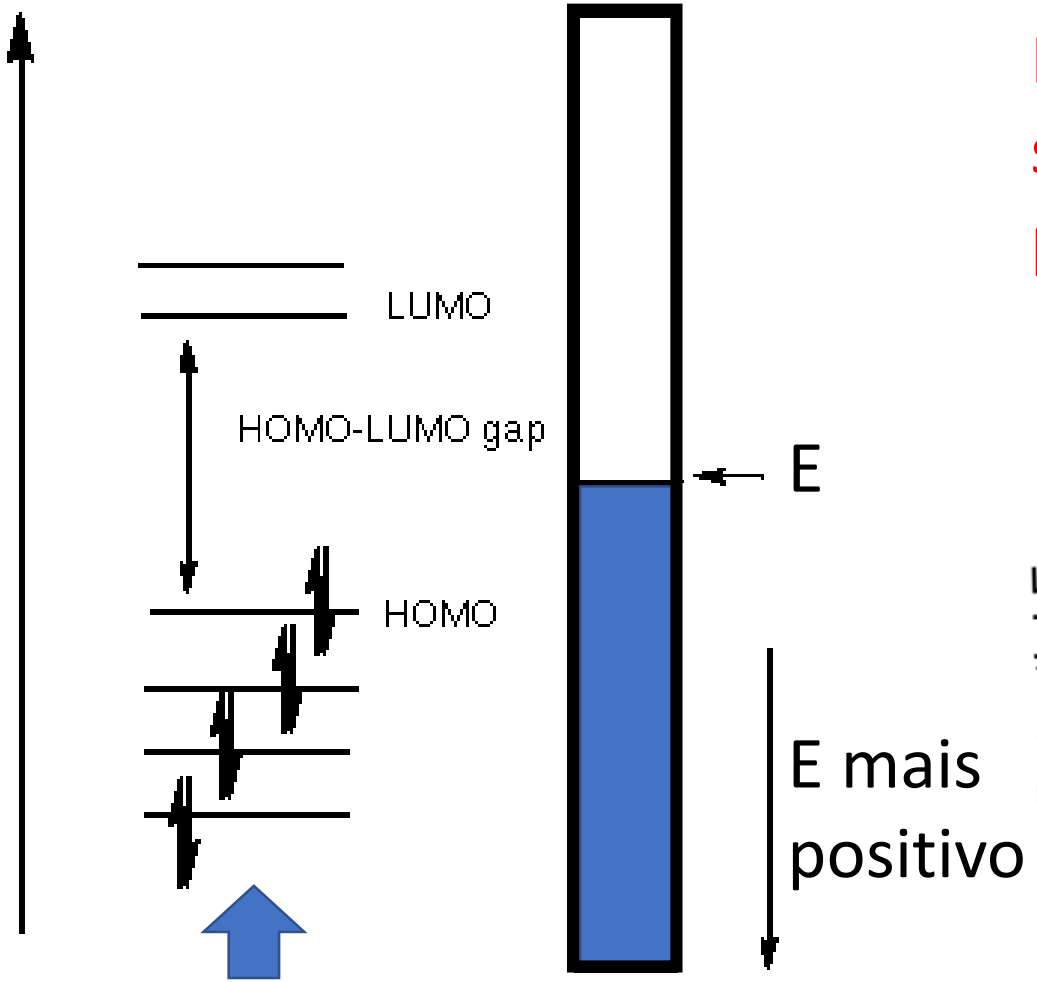
Proposta de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

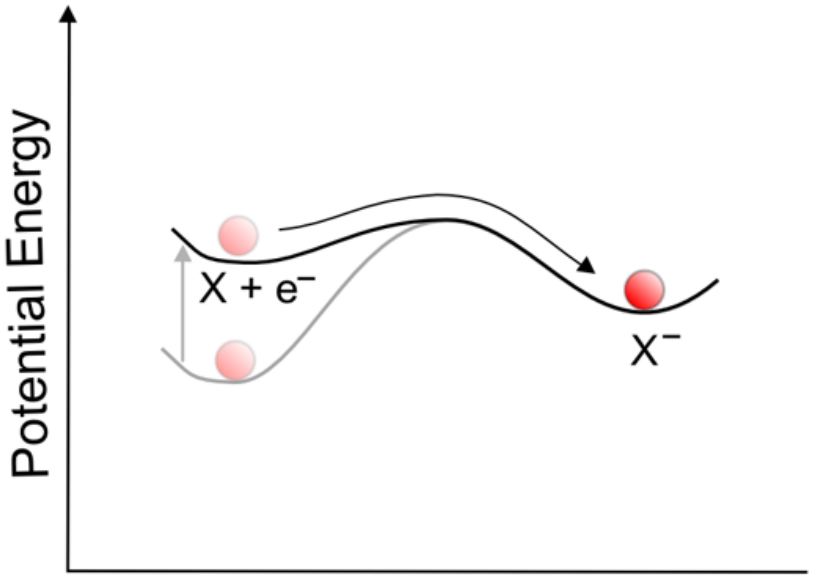
$$k_{exp} = \frac{k_b T}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \qquad k_{exp} = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

- Colisões aumentam com aumento de T ($A \propto T_m$)
- E_a limite mínimo de energia para reação ocorrer

Mudança da energia dos elétrons



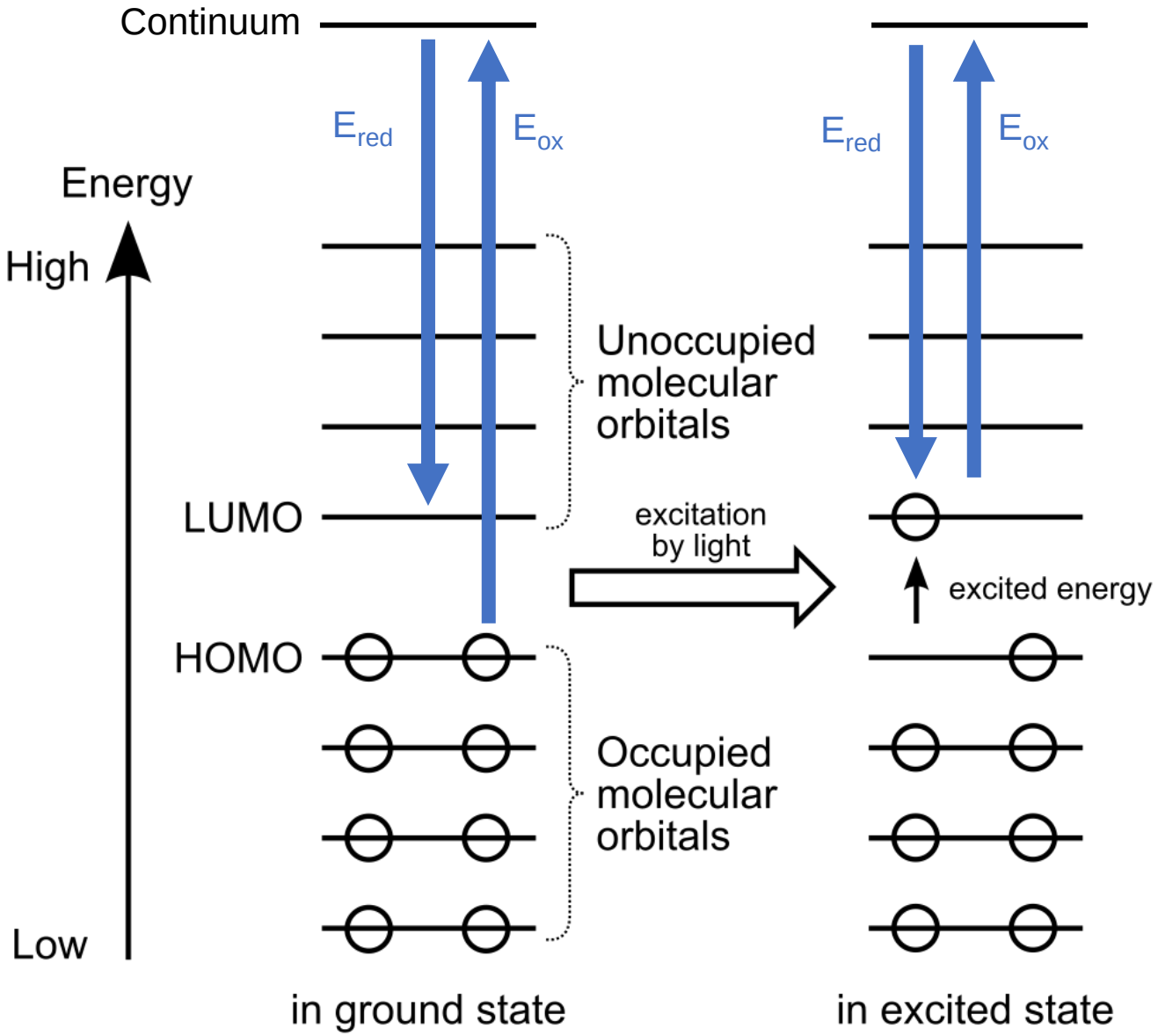
Energia dos elétrons pode ser ajustada para induzir processos químicos



Energia dos “reagentes“ permanence inalterada

http://okbu.net/chemistry/mrjordan/inorganic1/electrochem/ECHEM1.HTML
https://sop4cv.com/chapters/ElectronTransferAtTheElectrode.html

Mudança de energia promovida por luz



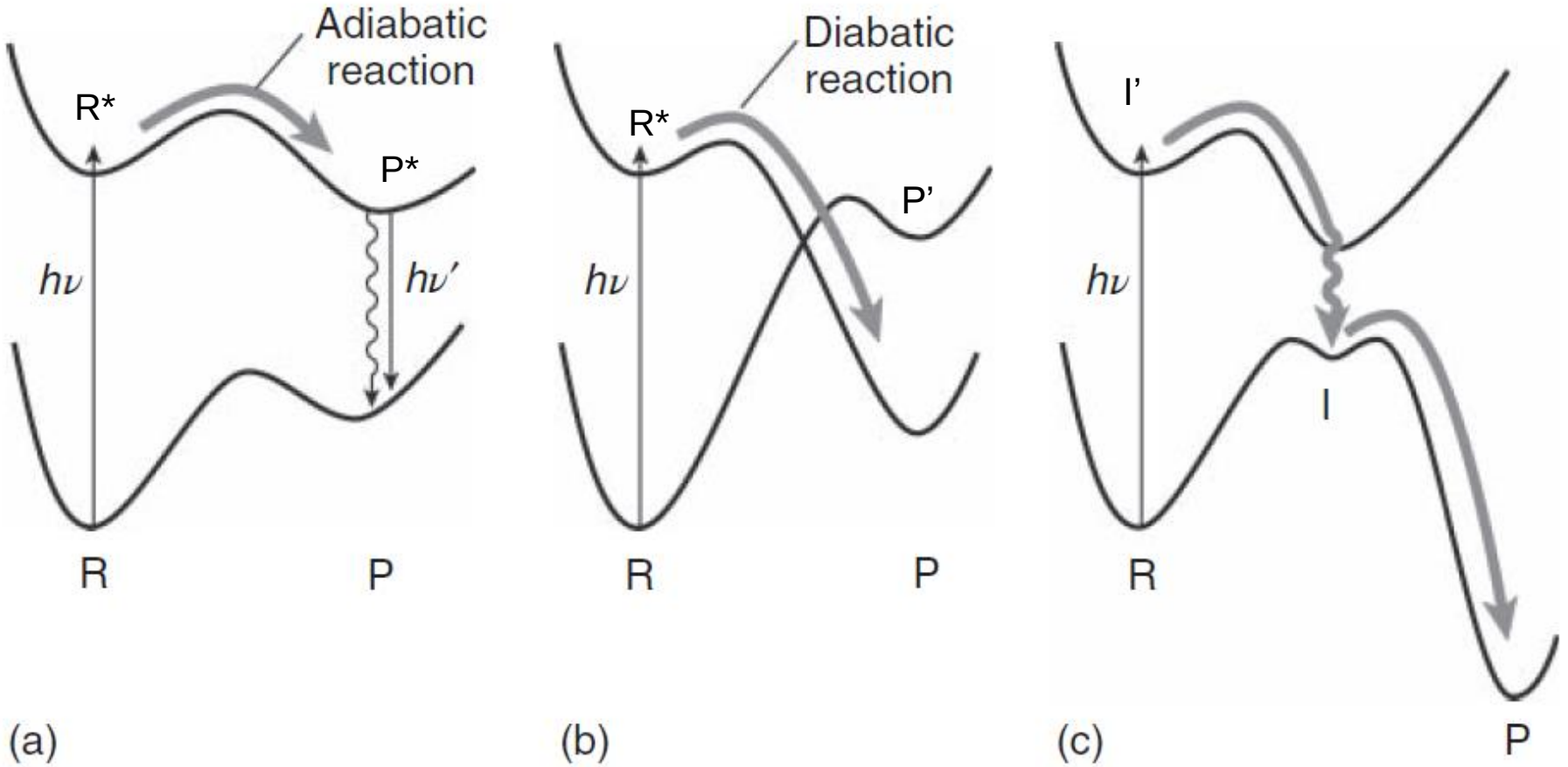
Reatividade do estado excitado é diferente do estado fundamenal

Pode ser usado pra induzir outras reações

https://pt.wikipedia.org/wiki/HOMO/LUMO/SOMO#/media/File:Molecule_HOMO-LUMO_diagram.svg

Fótons como reagentes

Natureza dos reagentes é alterada!



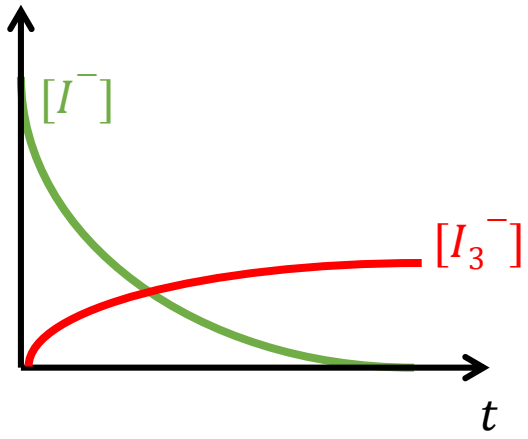
Balzani & Vincenzo

Como medir a velocidade de uma reação?

$$3\ I^-(aq) + H_2O_2(aq) + 2\ H^+(aq) \rightarrow I_3^-(aq) + 2H_2O(l)$$

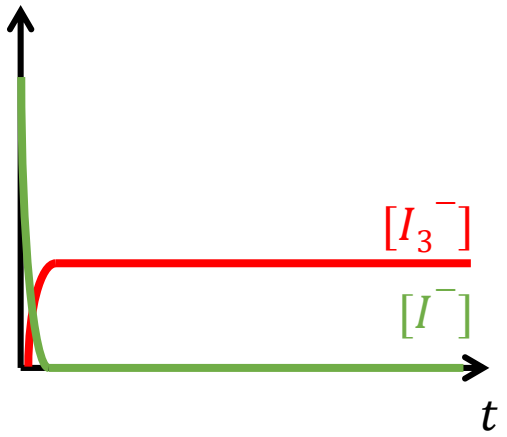
$$v = -\frac{1}{3}\frac{d[I^-]}{dt} \approx -\frac{1}{3}\frac{\Delta[I^-]}{\Delta t}$$

$$v = +\frac{d[I_3^-]}{dt} \approx +\frac{\Delta[I_3^-]}{\Delta t}$$



Basta medir o tempo para reagir determinada quantidade de um reagente/produto.

Efeito do amido na mudança de cor



https://www.youtube.com/watch?v=Kwp05F1i3FE

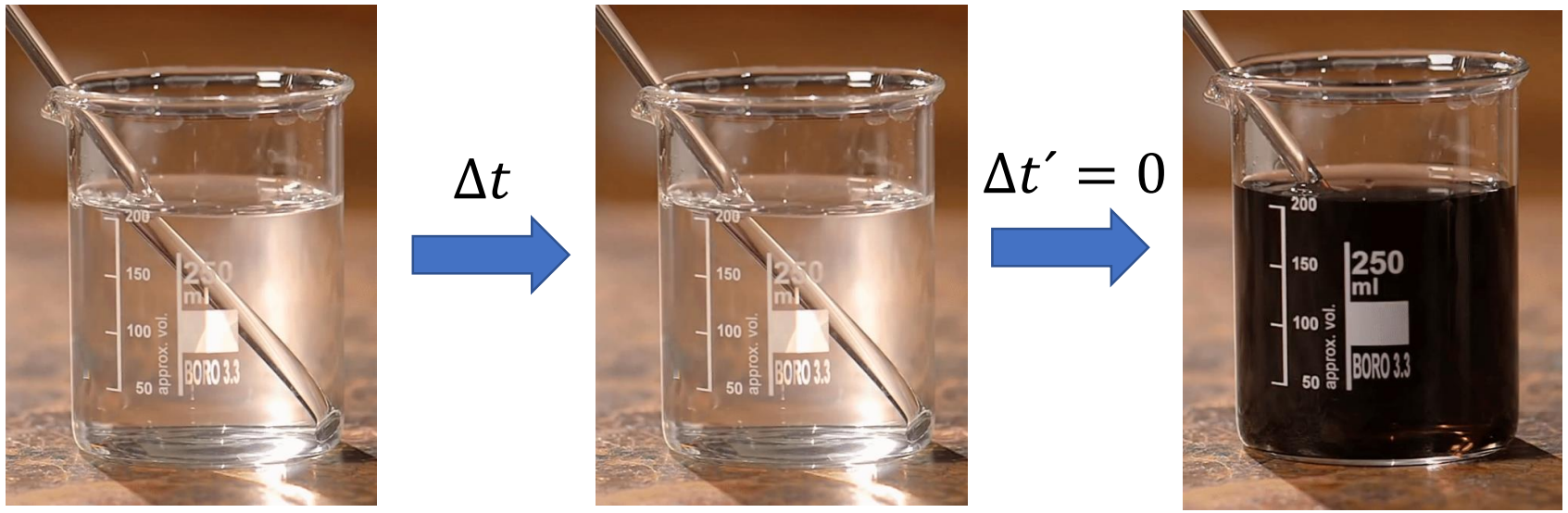
Determinar tempo para determinada quantidade produzida

$$3\ I^-(aq) + H_2O_2(aq) + 2\ H^+(aq) \xrightarrow{k_1} I_3^-(aq) + 2H_2O(l)$$

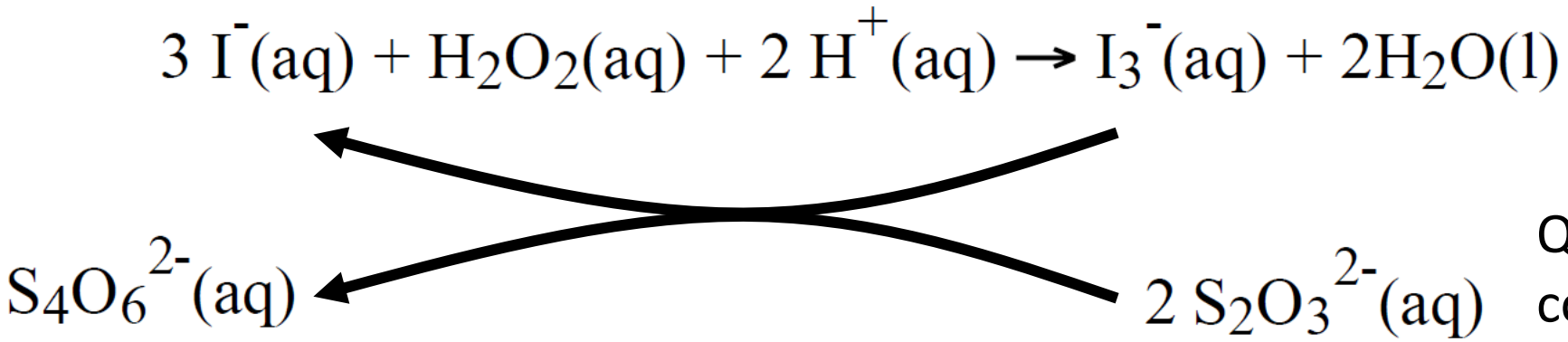
$$S_4O_6^{2-}(aq) \xleftarrow{k_2} 2\ S_2O_3^{2-}(aq)$$

Quantidade conhecida e fixa

$$2\ S_2O_3^{2-}(aq) + I_3^-(aq) \xrightarrow{k_2} 3\ I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$



Determinar tempo para determinada quantidade produzida



Quantidade conhecida e fixa

$$v = -\frac{1}{3}\frac{d[I^-]}{dt} \approx -\frac{1}{3}\frac{\Delta[I^-]}{\Delta t}$$

$$-\Delta[I^-] = [I^-] = \frac{3}{2}[S_2O_3{}^{2-}]$$

$$\Delta[I^-] = [I^-]_f - [I^-] = -[I^-]$$

$$v = \frac{1}{2}\frac{[S_2O_3{}^{2-}]}{t}$$

$$[I^-] = 3[I_3^-] \quad [I_3^-] = \frac{1}{2}[S_2O_3{}^{2-}]$$

Como obter a constante a ordem de reação?

$$3\ I^-(aq) + H_2O_2(aq) + 2\ H^+(aq) \rightarrow I_3^-(aq) + 2H_2O(l)$$

$$v(t) = k(T)[I^-]^x[H_2O_2]^y[H^+]^z$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k(T)[I^-]_1{}^x[H_2O_2]^y[H^+]^z}{k(T)[I^-]_2{}^x[H_2O_2]^y[H^+]^z}$$

$$x = \frac{\log\left(\frac{v_1}{v_2}\right)}{\log\left(\frac{[I^-]_1}{[I^-]_2}\right)}$$

$$\log\left(\frac{v_1}{v_2}\right) = x.\log\left(\frac{[I^-]_1}{[I^-]_2}\right)$$

Desenho do experimento

exp	H_2O (mL)	KI 0.050 M (mL)	$Na_2S_2O_3$ 0.050 M (mL)	amido (mL)	tampão (mL)	volume ácido/base (mL)	*volume de H_2O_2 0.80 M (mL)
1	125	25,0	5,0	5,0	30,0	0	10,0
2	100	50,0	5,0	5,0	30,0	0	10,0
3	115	25,0	5,0	5,0	30,0	0	20,0
4	100	25,0	5,0	5,0	30,0	25 HOAc	10,0
5	100	25,0	5,0	5,0	30,0	25 HCl	10,0
6	100	25,0	5,0	5,0	30,0	25 NaOH	10,0

***ADICIONE H_2O_2 SOMENTE QUANDO FOR MEDIR O TEMPO DE REAÇÃO.**

Como obter a constante de velocidade?

$$v(t) = k(T)[I^-]^x[H_2O_2]^y[H^+]^z$$

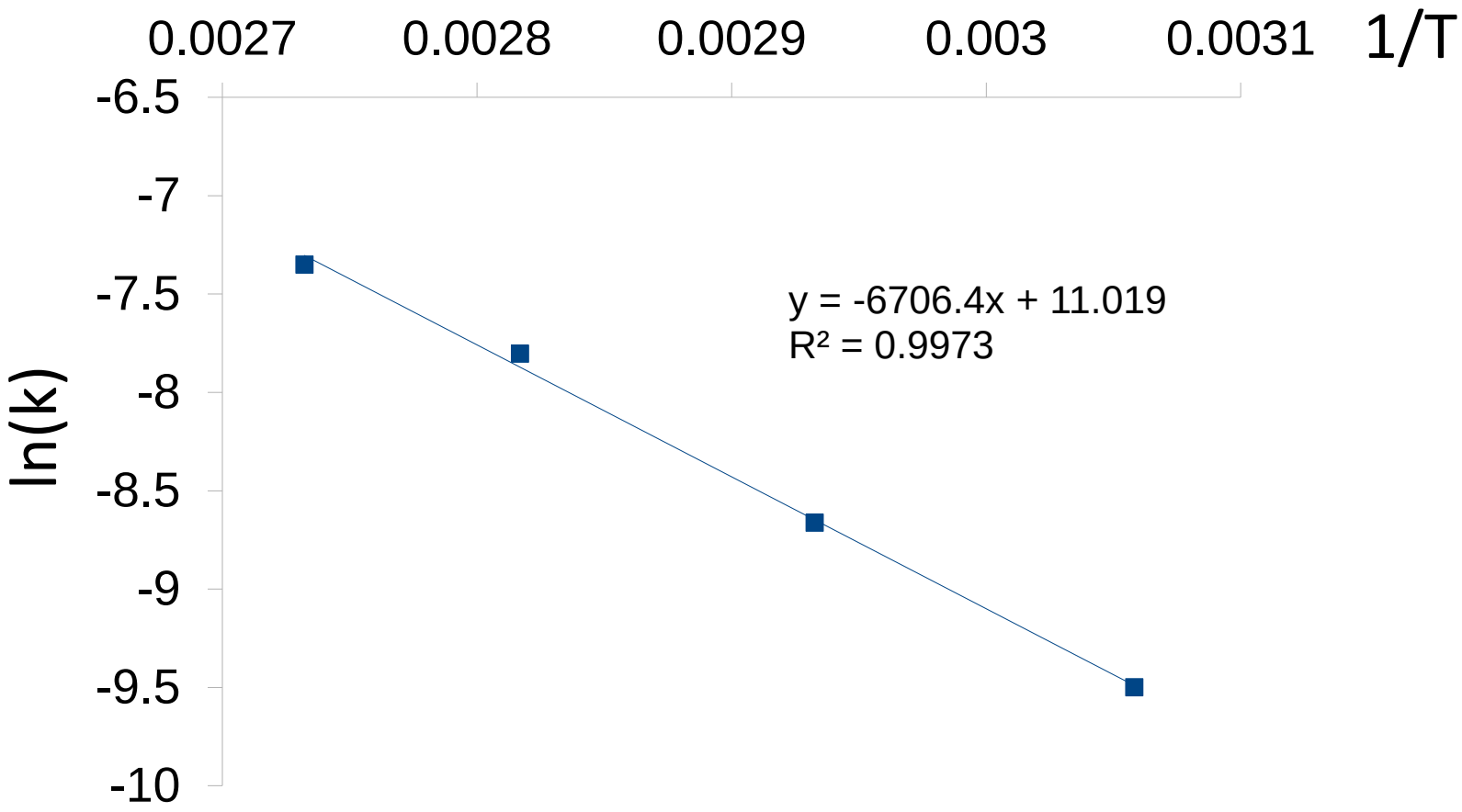
$$k(T) = \frac{v(t)}{[I^-]^x[H_2O_2]^y[H^+]^z}$$

Cada ensaio

fornece um valor de $k(T)$!

S	t (s)	k (L/mol.s)
	50°C	
1	21,12	0,118
2	13,49	0,093
3	10,46	0,120
4	19,21	0,130
5	13,41	0,186

Como obter a energia de ativação?



$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$$

Reação relógio!

t/s	$[S_2O_3]^{2-}$ mM
5	0,312
10	0,625
15	0,946
20	1,25
30	1,89
60	3,78
120	7,56
300	18,92

https://www.youtube.com/watch?v=vRkkqjkeMc8

Reação relógio!

https://www.youtube.com/watch?v=Tv6_IsdnaGg