

Cinética química

Raissa Loana - Química

Olympic Birds

1 Introdução

A cinética química é o ramo da química que estuda a velocidade das reações químicas e os fatores que afetam essa velocidade. Entender a cinética química ajuda a explicar por que algumas reações acontecem rapidamente, enquanto outras são muito mais lentas.

2 Fatores que Afetam a Velocidade das Reações

2.1 Concentração dos Reagentes

Quanto maior a concentração dos reagentes, mais rapidamente a reação tende a ocorrer. Por exemplo, ao preparar uma bebida efervescente, se você adicionar mais comprimidos efervescentes a um copo com água, a reação será mais rápida e haverá mais bolhas. Isso ocorre porque há mais partículas de reagente (comprimidos) disponíveis para reagir com a água.

2.2 Temperatura

Como a temperatura está associada com a agitação das moléculas, aumentar a temperatura geralmente acelera as reações. Por exemplo, cozinhar alimentos em uma panela quente é mais rápido do que em uma panela fria. O aumento da temperatura faz com que as moléculas dos alimentos se movam mais rapidamente e colidam com mais frequência, acelerando o processo de cozimento.

2.3 Catalisadores

Catalisadores são substâncias que aceleram reações sem serem consumidas no processo. Eles diminuem a energia de ativação necessária para que a reação ocorra. Um dos catalisadores mais conhecidos é a enzima. Por exemplo, a amilase, presente na saliva, acelera a quebra do amido em açúcares simples enquanto mastigamos os alimentos. Sem a amilase, o processo de digestão seria muito mais lento.

2.4 Superfície de Contato

A área de contato entre os reagentes também afeta a velocidade da reação. Quando acendemos um fósforo, por exemplo, a superfície da cabeça do fósforo reage rapidamente com o oxigênio do ar, produzindo fogo. Se usássemos um pedaço maior de fósforo, o fogo demoraria mais para iniciar porque a área de contato seria menor.

2.5 Pressão

Aumentar a pressão de um gás significa submetê-lo a um menor volume e, portanto, com maior possibilidade de colisões entre as partículas reagentes. Isso gera um aumento na frequência de colisões, sem alterar a energia envolvida nessas colisões. Mesmo assim, há um consequente aumento na velocidade das reações.

3 Teoria das colisões e do complexo ativado

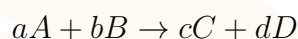
A teoria das colisões é um modelo que explica como as reações químicas ocorrem. Para uma reação acontecer, as partículas dos reagentes devem colidir com energia suficiente. Para que uma colisão resulte em uma reação, as partículas devem colidir com a orientação correta e com a energia necessária. Um aperfeiçoamento da Teoria das Colisões é a teoria do complexo ativado. Esta nos sugere que, ao colidirem, as partículas reagentes busquem a formação de uma espécie intermediária instável, de mais alta energia, chamada estado de transição ou complexo ativado. Após a formação do complexo ativado, os produtos finalmente são gerados. A formação do complexo ativo será determinante para a velocidade de uma reação, e a energia necessária para alcançá-lo é denominada energia de ativação.

4 Lei da Velocidade

A Lei da Velocidade descreve como a velocidade de uma reação química varia com as concentrações dos reagentes. Ela permite prever a rapidez com que a reação ocorre, baseando-se na quantidade dos reagentes presentes.

4.1 Formulação Geral

Para uma reação química geral representada por:



onde A e B são os reagentes e C e D são os produtos, a Lei da Velocidade é expressa como:

$$v = k[A]^m[B]^n$$

onde:

- v é a velocidade da reação,
- k é a constante de velocidade, que é específica para a reação e depende das condições experimentais,
- $[A]$ e $[B]$ são as concentrações dos reagentes A e B ,
- m e n são as ordens de reação em relação aos reagentes A e B , respectivamente.

4.2 Fórmula em Função dos Produtos

Embora a Lei da Velocidade se baseie nas concentrações dos reagentes, também podemos expressar a velocidade em termos dos produtos formados. Para uma reação que forma produtos, a velocidade pode ser relacionada com as concentrações dos produtos por:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

onde:

- $\frac{d[A]}{dt}$ e $\frac{d[B]}{dt}$ são as taxas de diminuição das concentrações dos reagentes A e B ,
- $\frac{d[C]}{dt}$ e $\frac{d[D]}{dt}$ são as taxas de aumento das concentrações dos produtos C e D .

4.3 Ordens de Reação

As ordens de reação (m e n) determinam como a velocidade da reação é afetada pelas concentrações dos reagentes:

- Se m ou n for igual a 1, a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração do reagente. Por exemplo, dobrar a concentração de um reagente dobrará a velocidade da reação.
- Se m ou n for igual a 2, a velocidade da reação é proporcional ao quadrado da concentração do reagente. Assim, dobrar a concentração de um reagente aumentará a velocidade da reação por um fator de quatro.
- As ordens de reação podem ser zero, frações ou números inteiros, dependendo da reação e das condições experimentais.

4.4 Constante de Velocidade

A constante de velocidade k é uma medida da rapidez da reação e é específica para cada reação. Ela varia com a temperatura e a presença de catalisadores. Alterações na temperatura ou na adição de catalisadores podem modificar o valor de k , influenciando a velocidade da reação.

5 Equações Integradas

5.1 Reações de Ordem Zero

Para uma reação de ordem zero, a taxa de reação é independente da concentração do reagente. A expressão da taxa é dada por:

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

Integrando esta equação, obtemos a equação integrada:

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

onde $[A]_0$ é a concentração inicial do reagente e k é a constante de taxa.

5.2 Reações de Primeira Ordem

Para uma reação de primeira ordem, a taxa de reação é proporcional à concentração do reagente. A expressão da taxa é:

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

Integrando esta equação, obtemos:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Tomando o logaritmo natural dos dois lados, temos:

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

5.3 Reações de Segunda Ordem

Para uma reação de segunda ordem, a taxa de reação é proporcional ao quadrado da concentração do reagente. A expressão da taxa é:

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

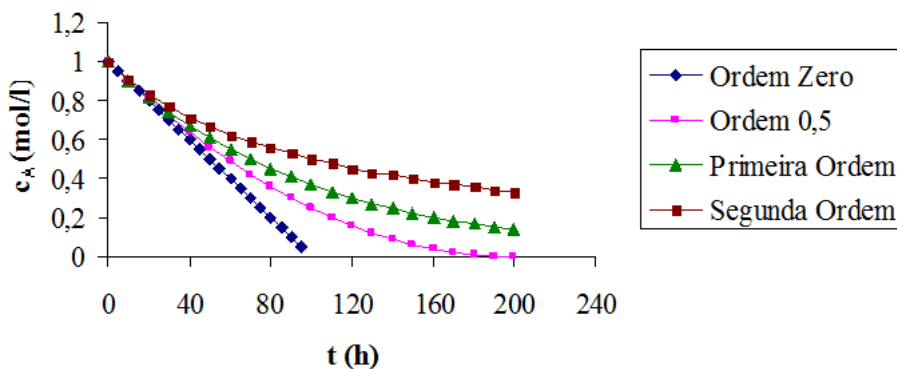
Integrando esta equação, obtemos:

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

5.4 Gráficos

Os gráficos das equações integradas para diferentes ordens de reação são úteis para determinar a ordem de uma reação experimentalmente. Abaixo, um exemplo de como ficaria um gráfico de concentração versus tempo para as três ordens de reação.

c_A = 1 (mol/l); k = 0,01[unid ordem]



6 Problemas

6.1 Problema 1

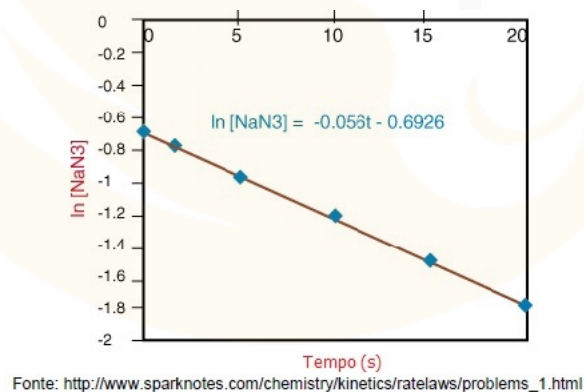
(ITA) O cloreto de sulfurila, SO_2Cl_2 , no estado gasoso, decompõe-se nos gases cloro e dióxido de enxofre em uma reação química de primeira ordem (análogo ao decaimento radioativo). Quantas horas demorará para que ocorra a decomposição de 87,5% de SO_2Cl_2 a 320°C ?

Dados: constante de velocidade da reação de decomposição (320°C) $= 2,20 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$; $\ln(0,5) = -0,693$.

- a) 1,58
- b) 8,75
- c) 11,1
- d) 26,3
- e) 52,2

6.2 Problema 2

(UPE) O gráfico a seguir indica a decomposição de azida de sódio em nitrogênio gasoso, que é a reação usada para inflar airbags, quando ocorrem acidentes com veículos automotivos. Por ser um perigo potencial, o sódio metálico formado é convertido por reação com outros reagentes, tais como o KNO_3 e a SiO_2 .



Sobre esse processo, é **CORRETO** afirmar que a:

- a) Reação é de segunda ordem
- b) Reação ocorre em uma velocidade lenta
- c) Velocidade é dada pela taxa de consumo do N_2
- d) Constante de velocidade, k , é igual a $0,056 \text{s}^{-1}$
- e) Concentração de NaN_3 aumenta ao longo dos 20s

6.3 Problema 3

(ITA) Considere uma reação química hipotética representada pela equação $X \rightarrow \text{Produtos}$. São feitas as seguintes proposições relativas a essa reação:

1. Se o gráfico de $[X]$ em função do tempo for uma curva linear, a lei de velocidade da reação dependerá somente da constante de velocidade.
2. Se o gráfico de $\frac{1}{[X]}$ em função do tempo for uma curva linear, a ordem de reação será 2.
3. Se o gráfico da velocidade da reação em função de $[X]$ for uma curva linear, a ordem de reação será 1.
4. Se o gráfico da velocidade de reação em função de $[X]^2$ for uma curva linear, a ordem de reação será 2.

Das proposições acima, está(ão) **CORRETA(S)**:

- a) Apenas I
- b) Apenas I e II
- c) Apenas I, III e IV
- d) Apenas III
- e) Todas

6.4 Problema 4

(UFPE) A cinética da reação entre o óxido nítrico e o oxigênio, $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ é compatível com o seguinte mecanismo:



A lei de velocidade para esta reação:

- () É de primeira ordem em relação ao NO.
- () Não depende da concentração do intermediário OONO.
- () É de segunda ordem em relação ao NO_2 .
- () É de segunda ordem em relação a ambos os reagentes.
- () Não apresenta constante de velocidade

6.5 Problema 5

(ITA) Considere a reação química genérica $A \rightarrow B + C$. A concentração do reagente $[A]$ foi acompanhada ao longo do tempo, conforme apresentada na tabela que também registra os logaritmos neperianos (\ln) desses valores e os respectivos recíprocos $\left(\frac{1}{[A]}\right)$

t(s)	$[A](\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\ln[A]$	$1/[A](\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$
0	0,90	-0,11	1,11
100	0,63	-0,46	1,59
200	0,43	-0,84	2,33
300	0,30	-1,20	3,33
400	0,21	-1,56	4,76
500	0,14	-1,97	7,14
600	0,10	-2,30	10,00

Sobre esse processo, é **CORRETO** afirmar que a:

- a) $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- b) $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- c) $4 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- d) $4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
- e) $4 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

6.6 Problema 6

(ITA) Considere as seguintes afirmações relativas a reações químicas ocorrendo sob as mesmas temperatura e pressão e mantidas constantes.

- I. Uma reação química realizada com a adição de um catalisador é denominada heterogênea se existir uma superfície de contato visível entre os reagentes e o catalisador.
- II. A ordem de qualquer reação química em relação à concentração do catalisador é igual a zero.
- III. A constante de equilíbrio de uma reação química realizada com a adição de um catalisador tem valor numérico maior do que o da reação não catalisada.
- IV. A lei de velocidade de uma reação química realizada com a adição de um catalisador, mantidas constantes as concentrações dos demais reagentes, é igual àquela da mesma reação não catalisada.
- V. Um dos produtos de uma reação química pode ser o catalisador desta mesma reação.

Das afirmações feitas, estão **CORRETAS**:

- a) Apenas I e III.
- b) Apenas I e V.
- c) Apenas I, II e IV.
- d) Apenas II, IV e V.
- e) Apenas III, IV e V.

7 Gabarito dos problemas

- P1 - (d)
- P2 - (d)
- P3 - (e)
- P4 - FVFFF
- P5 - (a)
- P6 - (b)

