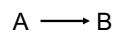


Cinética Química

Cinética — Qual a rapidez da reação química?

- vai depender da variação da concentração temporal de um reagente ou produto

Velocidade de uma reação — variação da concentração de um reagente ou de um produto na unidade de tempo (M/s).



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

$\Delta[A]$ = variação da concentração de A durante o intervalo de tempo Δt .

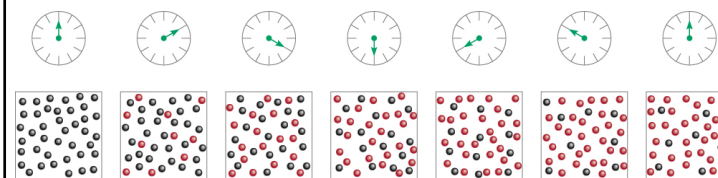
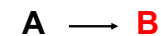
$$\text{velocidade} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

$\Delta[B]$ = variação de concentração de B durante o intervalo de tempo Δt .

Porque $[A]$ decresce com o tempo, $\Delta[A]$ é negativo.

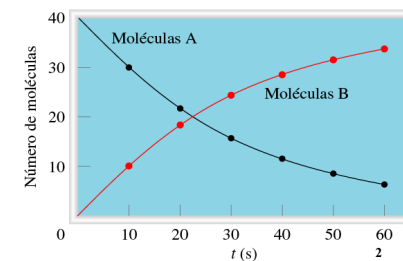
1

1



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

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



2

Velocidades de Reação e Estequiometria



Por cada mole de B formado são consumidas duas moles de A

$$\text{velocidade} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

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



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

3

3



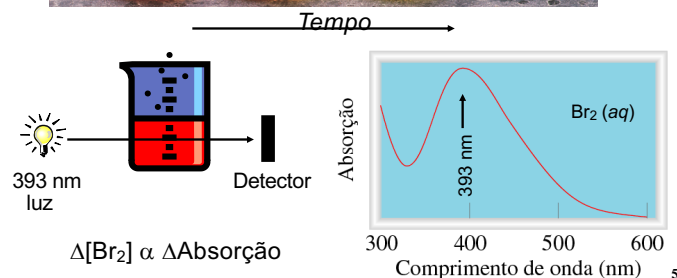
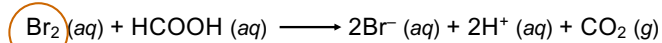
1- Apresente a expressão da velocidade para a seguinte reacção:



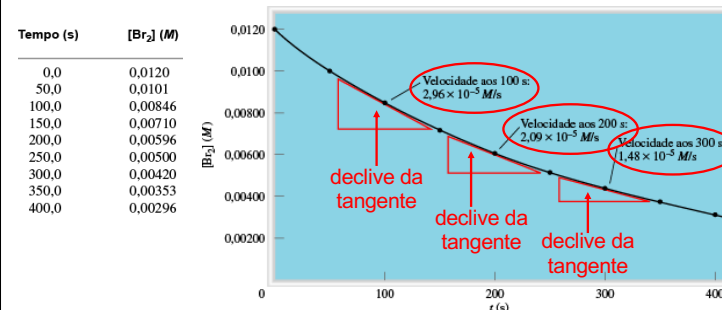
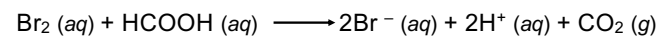
4

4

Como se mede a concentração de um reagente ou produto?



5



$$\text{velocidade média} = -\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = -\frac{[\text{Br}_2]_{\text{final}} - [\text{Br}_2]_{\text{inicial}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}}$$

velocidade instantânea = velocidade para um determinado instante no tempo

6

6

- Velocidade varia ao longo do tempo
- Velocidade depende da concentração do Br₂
- velocidade não depende de HCOOH se este estiver em grande excesso

TABELA 13.1

Velocidades da Reacção entre o Bromo Molecular e o Ácido Fórmico a 25°C

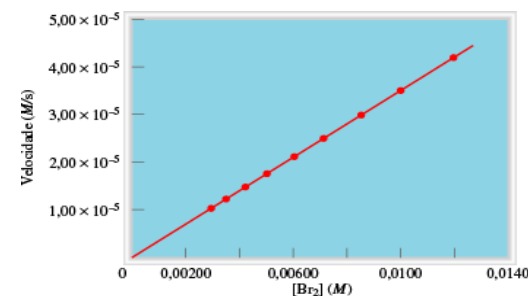
Tempo (s)	[Br ₂] (M)	Velocidade (M/s)	$k = \frac{\text{velocidade}}{[\text{Br}_2]} (\text{s}^{-1})$
0,0	0,0120	$4,20 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-3}$
50,0	0,0101	$3,52 \times 10^{-5}$	$3,49 \times 10^{-3}$
100,0	0,00846	$2,96 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-3}$
150,0	0,00710	$2,49 \times 10^{-5}$	$3,51 \times 10^{-3}$
200,0	0,00596	$2,09 \times 10^{-5}$	$3,51 \times 10^{-3}$
250,0	0,00500	$1,75 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-3}$
300,0	0,00420	$1,48 \times 10^{-5}$	$3,52 \times 10^{-3}$
350,0	0,00353	$1,23 \times 10^{-5}$	$3,48 \times 10^{-3}$
400,0	0,00296	$1,04 \times 10^{-5}$	$3,51 \times 10^{-3}$

velocidade $\propto [\text{Br}_2]$

$$\text{velocidade} = k [\text{Br}_2]$$

7

7



Constante de velocidade

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[\text{Br}_2]} = 3,50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

8

8

Lei de Velocidade ou equação cinética

Lei de velocidade — exprime a relação da velocidade de reacção com a constante de velocidade e com as concentrações dos reagentes.

Para o exemplo anterior : $\text{velocidade} = k [\text{Br}_2]$

Para uma reacção qualquer $aA + bB \longrightarrow cC + dD$



$$\text{velocidade} = k [A]^x [B]^y$$

A reacção é de ordem x em relação a A

A reacção é de ordem y em relação a B

A reacção é de ordem global $(x+y)$

9

Como se estabelece a equação cinética?

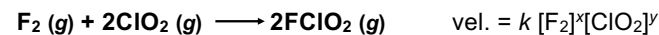


TABELA 13.2

Valores da Velocidade da Reacção entre F_2 e ClO_2			
	$[\text{F}_2] (M)$	$[\text{ClO}_2] (M)$	Velocidade Inicial (M/s)
1.	0,10	0,010	$1,2 \times 10^{-3}$
2.	0,10	0,040	$4,8 \times 10^{-3}$
3.	0,20	0,010	$2,4 \times 10^{-3}$

x 2

Se duplicarmos $[\text{F}_2]$ com $[\text{ClO}_2] = \text{constante}$, a velocidade duplica

$$x = 1$$

10

10

Como se estabelece a equação cinética?

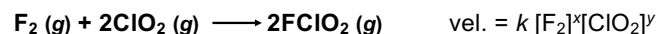


TABELA 13.2

Valores da Velocidade da Reacção entre F_2 e ClO_2			
	$[\text{F}_2] (M)$	$[\text{ClO}_2] (M)$	Velocidade Inicial (M/s)
1.	0,10	0,010	$1,2 \times 10^{-3}$
2.	0,10	0,040	$4,8 \times 10^{-3}$
3.	0,20	0,010	$2,4 \times 10^{-3}$

x 4

Se duplicarmos $[\text{F}_2]$ com $[\text{ClO}_2] = \text{constante}$, a velocidade duplica

$$x = 1$$

Se quadruplicarmos $[\text{ClO}_2]$ com $[\text{F}_2]$ constante, a velocidade quadruplica

$$y = 1$$

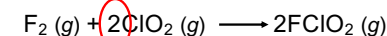
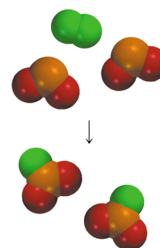
$$\text{velocidade} = k [\text{F}_2][\text{ClO}_2]$$

11

11

Leis de Velocidade

- As leis de velocidade são **sempre** determinadas experimentalmente.
- A ordem de reacção é **sempre** definida em função das concentrações dos reagentes (não dos produtos).
- A ordem em relação a um reagente, **não está** relacionada com o coeficiente estequiométrico do reagente na equação global acertada.



$$\text{velocidade} = k [\text{F}_2][\text{ClO}_2]^1$$

12

12



2- Determine a lei de velocidade e calcule a constante de velocidade para a seguinte reação a partir dos dados:



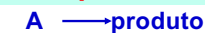
Experiência	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$	$[\text{I}^-]$	Velocidade inicial (M/s)
1	0,08	0,034	$2,2 \times 10^{-4}$
2	0,08	0,017	$1,1 \times 10^{-4}$
3	0,16	0,017	$2,2 \times 10^{-4}$

13

13

Relação entre concentrações e tempo

Reações de Primeira Ordem



Unidades de K

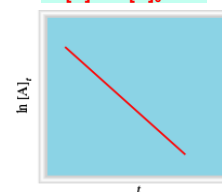
$$\text{velocidade} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} \quad \text{e} \quad \text{velocidade} = k[\text{A}]$$

$$k = \frac{\text{vel}}{[\text{A}]} = \frac{\text{M/s}}{\text{M}} = \text{s}^{-1}$$

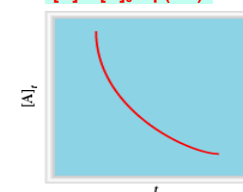
$$-\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k[\text{A}]$$

Se a equação for integrada :

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

 $[\text{A}]_0$ = concentração de A quando $t = 0$ $[\text{A}]$ = concentração de A no instante t

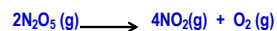
$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 \exp(-kt)$$



14

14

Exercício 4 : A decomposição do pentóxido de diazoto é uma reação de 1ª ordem com constante de velocidade de $5,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 45°C .



- Se a concentração de N_2O_5 for de 0,25 M, qual será a concentração após 3,2 min.?
- Qual o tempo necessário para que a concentração de N_2O_5 diminua de 0,25 M para 0,15 M?
- Qual o tempo necessário à conversão de 62% do material de partida?

$$K = 5,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

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

$$\begin{aligned} \text{a) } [\text{N}_2\text{O}_5]_0 &= 0,25\text{M} \\ [\text{N}_2\text{O}_5]_t &=? \\ t &= 3,2 \text{ min.} = 192 \text{ s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } [\text{N}_2\text{O}_5]_0 &= 0,25\text{M} \\ [\text{N}_2\text{O}_5]_t &= 0,15\text{M} \\ t &=? \end{aligned}$$

15

15



5- A reação $2\text{A} \longrightarrow \text{B}$ é de primeira ordem em A, com uma constante de velocidade de $2,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 80°C . Qual o tempo necessário para que a concentração de A diminua de 0,88 M para 0,14 M?

16

16

Reacções de Primeira Ordem

Tempo de meia-vida, $t_{1/2}$ — tempo necessário para que a concentração de um reagente diminua para metade do seu valor inicial.

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad t_{1/2} = t \text{ quando } [A] = [A]_0/2$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2}}{k} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$



Calcule o tempo de meia-vida para a decomposição do N_2O_5 com uma constante de velocidade de $5,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{5,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 1200 \text{ s} = \mathbf{20 \text{ minutos}}$$

Como é que sabe que a decomposição é de primeira ordem?

unidades de k (s^{-1})

17

17

Relação entre concentrações e tempo

Reacções de Segunda Ordem



$$\text{velocidade} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{e} \quad \text{velocidade} = k[A]^2$$

unidades

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[A]^2} = \frac{M/s}{M^2} = \mathbf{M^{-1} \cdot s^{-1}}$$

$$- \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2 \quad \text{Integrando:}$$

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

$[A]$ = concentração de A no instante t

$[A]_0$ = concentração de A quando $t = 0$

$$t_{1/2} = t \text{ quando } [A] = [A]_0/2$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

18

18

Relação entre concentrações e tempo

Reacções de ordem zero



$$\text{velocidade} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{e} \quad \text{velocidade} = k[A]^0 = k$$

$$k = \frac{\text{velocidade}}{1} = \mathbf{M/s}$$

$$- \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k \quad \text{Integrando:} \quad \mathbf{[A] = [A]_0 - kt}$$

$[A]$ = concentração de A no instante t

$[A]_0$ = concentração de A quando $t = 0$

$$t_{1/2} = t \text{ quando } [A] = [A]_0/2$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

19

19

Resumo da Cinética de Reacções de Primeira e de Segunda Ordem e de Ordem Zero

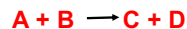
Ordem	Lei de velocidade	Equação Concentração-Tempo	Meia-vida
0	velocidade = k	$[A] = [A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	velocidade = $k[A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	velocidade = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

20

20

Teoria das colisões

-A velocidade da maioria das reações aumenta com a temperatura



-As reações químicas ocorrem como resultado de colisões

$$\Rightarrow v \propto n^{\circ} \text{ colisões/min}$$

- a velocidade da reação é maior quando aumenta o n° de moléculas

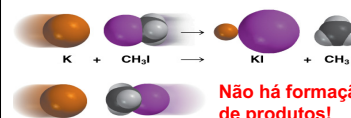
$$\Rightarrow v \propto [A] \cdot [B]$$

- A teoria das colisões assume que sempre que há colisão ocorre reação
- o que não é verdade porque:

21

21

a) Devido à orientação relativa dos reagentes

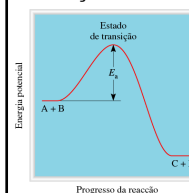


Não há formação de produtos!

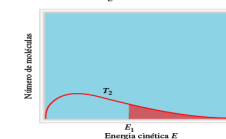
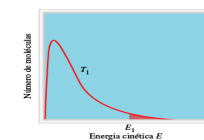
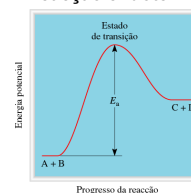
Distribuição de E_c para moléculas num sistema a duas temperaturas ($T_2 > T_1$)

b) A colisão não ocorre com energia suficiente

Reacção exotérmica



Reacção endotérmica



Energia de activação (E_a) — energia mínima necessária para que se inicie uma dada reacção química.

22

22

Constante de Velocidade vs. Temperatura

Em 1889 Svante Arrhenius estabelece a relação entre k e T

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Equação de Arrhenius

E_a = energia de activação (J/mol)

R = constante dos gases (8,314 J/K · mol)

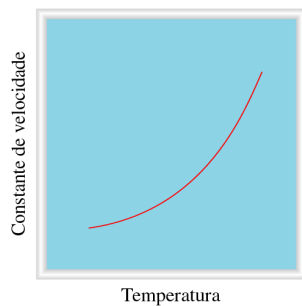
T = temperatura absoluta

A = factor de frequência

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

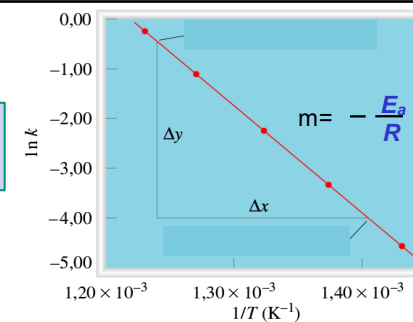
23

23



$$y = mx - b$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$



$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

k diminui com: - aumento de E_a
- diminuição da temperatura

24

24

Uma equação que relacione as constantes k_1 e k_2 às temperaturas T_1 e T_2 pode ser usada para calcular E_a .

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_1} + \ln A \quad \ln k_2 = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_2} + \ln A$$

Subtraindo uma à outra

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

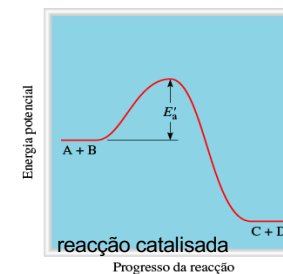
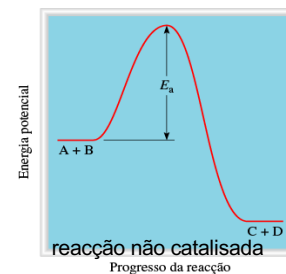
$$\ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

25

Catalisador — substância que aumenta a velocidade de uma reacção química, sem ser consumido durante essa reacção.

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

$$E_a \downarrow \quad k \uparrow$$



Velocidade_{reac. catalisada} > velocidade_{reac. não catalisada}

$$E'_a < E_a$$

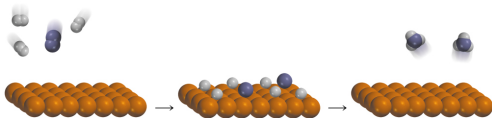
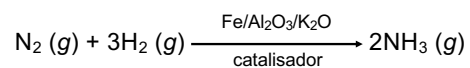
26

26

Na **catálise heterogénea**, os reagentes e o catalisador encontram-se em fases diferentes.

- Síntese do amoníaco $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$
-Reacção muito lenta à t.a.
=> é necessário: - velocidade elevada
- rendimento elevado

- Síntese do amoníaco pelo processo de Haber



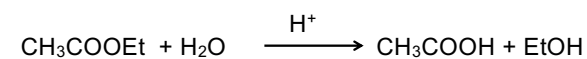
27

27

Na **catálise homogénea** os reagentes e o catalisador estão dispersos numa única fase, geralmente líquida.

- Catálise ácida
- Catálise básica

Reacção muito lenta na ausência de catálise

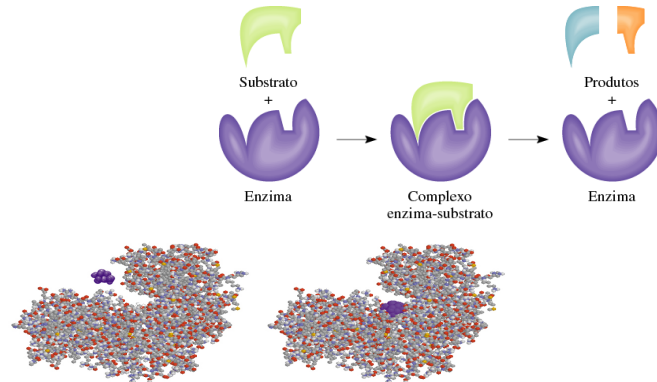


28

28

Catálise Enzimática

- Enzimas são catalisadores biológicos
- Aumentam a velocidade de fatores 10^6 a 10^{12}
- São específicas



29